

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 5 日
Date of Application:

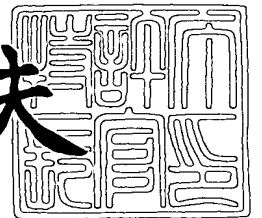
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 8 0 0 3 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 8 0 0 3 5]

出 願 人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 9 3 9 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 R7169

【提出日】 平成14年 9月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 大塩 祥三

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

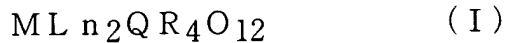
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機酸化物と蛍光体及びこれを用いた発光装置

【特許請求の範囲】

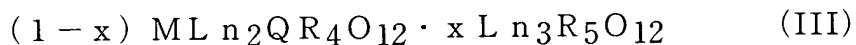
【請求項1】 以下の化学式Iで表される無機酸化物。



(但し、Mは、Mg, Ca, SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つの元素

Lnは、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選ばれる少なくとも一つの希土類元素、
Qは、Si, Ge, SnおよびPbから選ばれる少なくとも一つの元素、
Rは、B, Al, Ga, InおよびTlから選ばれる少なくとも一つの元素。)

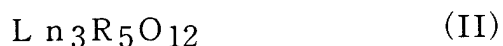
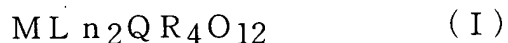
【請求項2】 以下の化学式IIIで表される無機酸化物。



(但し、Mは、Mg, Ca, SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つの元素

Lnは、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選ばれる少なくとも一つの希土類元素、
Qは、Si, Ge, SnおよびPbから選ばれる少なくとも一つの元素、
Rは、B, Al, Ga, InおよびTlから選ばれる少なくとも一つの元素、
xは $0 < x \leq 0.98$ の範囲。)

【請求項3】 以下の化学式Iで表される無機酸化物と、化学式IIで表される無機酸化物との固溶体である無機酸化物。



(但し、Mは、Mg, Ca, Sr, Baから選ばれる少なくとも一つの元素、
Lnは、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luから選ばれる少なくとも一つの希土類元素、
Qは、Si, Ge, Sn, Pbから選ばれる少なくとも一つの元素、
Rは、B, Al, Ga, In, Tlから選ばれる少なくとも一つの元素。)

【請求項 4】 x の範囲が、 $0 < x \leq 0.9$ である請求項 2 に記載の無機酸化物。

【請求項 5】 x の範囲が、 $0 < x \leq 0.7$ である請求項 4 に記載の無機酸化物。

【請求項 6】 x の範囲が、 $0 < x \leq 0.5$ である請求項 5 に記載の無機酸化物。

【請求項 7】 L_n が Sc 、 Y 、 La および Gd から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、 Q が Si および Ge から選ばれる少なくとも一つの元素、 R が B 、 Al および Ga から選ばれる少なくとも一つの元素の組み合わせである請求項 1～6 のいずれかに記載の無機酸化物。

【請求項 8】 L_n の過半数を Y が占める請求項 7 に記載の無機酸化物。

【請求項 9】 Q の過半数を Si が占める請求項 7 に記載の無機酸化物。

【請求項 10】 前記 R の過半数を、 Al または Ga の少なくとも一つが占める請求項 7～9 のいずれかに記載の無機酸化物。

【請求項 11】 無機酸化物が、ガーネット構造の結晶構造を有する請求項 1～10 のいずれかに記載の無機酸化物。

【請求項 12】 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 及び Lu から選ばれる少なくとも一つの希土類元素を含むことを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の無機酸化物。

【請求項 13】 請求項 1～11 のいずれかに記載の無機酸化物を蛍光体母体とする蛍光体。

【請求項 14】 請求項 1～11 のいずれかに記載の無機酸化物を有効成分とする蛍光体。

【請求項 15】 発光中心として、 Ce^{3+} イオン、 Pr^{3+} イオン、 Eu^{3+} イオン及び Tb^{3+} イオンから選ばれる少なくとも一つのイオンを含有する請求項 13 または 14 に記載の蛍光体。

【請求項 16】 発光中心として、少なくとも Ce^{3+} イオンを含む請求項 13 に記載の蛍光体。

【請求項 17】 さらに、発光中心として、 Pr^{3+} イオンを共添加した請求項

16 に記載の蛍光体。

【請求項 18】 請求項 13～17 のいずれかに記載の蛍光体を発光層または波長変換層とした発光装置。

【請求項 19】 405 nm 以上 515 nm 以下の波長領域に発光ピークを有する発光素子と、請求項 16 または 17 のいずれかに記載の蛍光体とを、前記蛍光体が前記発光素子を覆うように組み合わせてなる請求項 17 に記載の発光装置。

【請求項 20】 発光素子が、発光ダイオードまたはレーザーダイオードである請求項 19 に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な無機酸化物と蛍光体材料及びこれを用いた発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、無機化合物材料に蛍光を放ち得るイオンを添加した蛍光体材料（以後、単に蛍光体と記す）が多く知られている。蛍光体は、電磁波（電子線、X 線、紫外線、可視光など）の照射や、電界の印加などの外部励起手段によって、紫外～可視～赤外の光を放つ性質を有するため、数多くの光電変換素子または光電変換機器に應用されている。この一例が、白色発光ダイオード（以後、白色 LED と記す）、蛍光ランプ、電子線管、プラズマディスプレイパネル、無機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、シンチレーターなどの発光装置である。

【0003】

蛍光体について説明すると、蛍光を放ち得るイオンを添加することによって蛍光体となり得る無機化合物は蛍光体母体と呼ばれ、蛍光体母体中に添加することによって蛍光を放つイオンは発光中心イオンと呼ばれている。数多くの無機化合物が蛍光体母体になり得るが、この中の代表的な化合物が無機酸化物である。これまでに蛍光体母体として有効な多くの無機酸化物が見つけれられ、多くの高効

率蛍光体が実用化されている。具体的な上記無機酸化物としては、 Y_2O_3 , Zn_2SiO_4 , $LaPO_4$, $BaMgAl_{10}O_{17}$, $Y_3Al_5O_{12}$, $GdMgB_5O_{10}$ などがある（例えば、非特許文献1参照）。蛍光体の研究開発分野では、蛍光体応用機器の多様化や高性能化に伴って、常に、新規な蛍光体の開発が求められている。

【0004】

従来から $AB_2CD_4O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物（但し、Aは価数が二価のイオンとなり得る金属イオン、BおよびDは価数が三価のイオンとなり得る金属イオン、Cは価数が四価のイオンとなり得る金属イオンを示す）として、 $CaY_2SnFe_4O_{12}$ 化合物の存在が知られている（例えば、非特許文献2参照）。前記文献によれば、 $CaY_2SnFe_4O_{12}$ 化合物は、ガーネットの結晶構造を有することも知られている。

【0005】

ガーネット構造を有する $AB_2CD_4O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物として、 $Y_3Al_5O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物の、Yの一部または全部をMg、Ca、Sr、Ba、Mn、Fe、Co、Cu、Ni、Zn、Cd、Pbなどで置換し、Alの一部または全部を、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Ruなどで置換した無機酸化物が存在し得る可能性があることは示唆されている（例えば、非特許文献3参照）。しかし、実在する無機酸化物は $CaY_2SnFe_4O_{12}$ だけであり（例えば、非特許文献4参照）、前記 $CaY_2SnFe_4O_{12}$ 以外の上記化学式で表される無機酸化物に関する報告は、なされていない。

【0006】

なお、従来から、蛍光体に関して、 $v(R_{1-a-b}Ce_aT_b)_2O_3 \cdot wDO \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zB_2O_3$ の一般式で表される蛍光体（但し、RはY、La、Gdの少なくとも一種、DはMg、Ca、Sr、Ba、Znの少なくとも一種、a、b、v、w、x、y、zは、 $0 < a + b \leq 1$ 、 $v \neq 0$ 、 $w \neq 0$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $0 \leq z$ 、 $x + y > 0$ 、 $y + z > 0$ 、 $x + z > 0$ を満足する数値）が開示されている（特許文献1参照）。

【0007】

上記特許文献1記載の内容は、マグネットプランバイト構造を有する緑色蛍光体として著名な $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ 蛍光体他の改良である。この根拠は、前記特許文献1の実施例で開示の蛍光体において、例えば、希土類元素（Y、La、Gdの少なくとも一種）に対するアルカリ土類金属元素（Mg、Ca、Sr、Ba、Znの少なくとも一種）の割合（アルカリ土類金属元素の原子数／希土類元素の原子数）は、0.7～1.5の範囲内にあり、前記割合が0～0.5の範囲内にある蛍光体に関わる記載が全く無いことなどによる。

【0008】

上記とは別に、発光装置（半導体発光素子、照明装置、表示装置）に関しては、近年、発光ダイオード（LED）と蛍光体とを組み合わせる半導体発光素子／照明装置／表示装置が脚光を浴びている。その代表的なものが、窒化ガリウム系の化合物半導体材料を活性層とする青色LEDと、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 無機酸化物系の材料を蛍光体母体とし、少なくとも Ce^{3+} イオンを発光中心として含む黄色発光蛍光体（以後、YAG:Ce系蛍光体と記す）を組み合わせる発光装置である（例えば、特許文献2、特許文献3参照）。このような青色LEDとYAG:Ce系蛍光体を組み合わせる発光装置は、照明および表示用として需要の多い、高輝度の白色系光を得ることが可能なため、近年、急速に市場を拡大しつつある。なお、上記青色LEDとYAG:Ce系蛍光体を組み合わせる発光装置では、通電によって青色LEDから放たれる青色系光を、YAG:Ce系蛍光体が吸収し、前記青色系光によって前記蛍光体が励起され、高い変換効率で黄色系光に変換している。この青色系光と黄色系光の混色によって白色系光が得られるのである。

【0009】

最近では、YAG:Ce系蛍光体にも改良が加えられている。特に照明用途では、赤色発光成分を多く含むYAG:Ce系蛍光体が求められ、例えば Pr^{3+} イオンを共付活した蛍光体が開発されている（特許文献4参照）。

【0010】

他の提案の一つが、青色系光で励起され、黄色系光（黄緑色系、黄色系、橙色系の各光を広く包含するものと定義する）を放つ、上記YAG:Ce系蛍光体と

は異なる蛍光体の応用または開発である。

【0011】

これまでになされた、上記 YAG : Ce 系蛍光体とは異なる蛍光体の応用としては、例えば、(Zn, Cd) S を蛍光体母体とする電子線管用の蛍光体の応用（例えば、特許文献 5 参照）や、蛍光ランプ用として検討がなされた (Ba, Sr) ₂ SiO₄ : Eu²⁺ 蛍光体の応用（例えば、特許文献 6 参照）などがある。一方、上記 YAG : Ce 系蛍光体とは異なる蛍光体の開発については、多大な労力を要することもあり、これまでにほとんどもなされていない状況にある。

【0012】

一方、特許文献 3 では、Y₃Al₅O₁₂ : Ce 蛍光体において、Y の一部を Lu、Sc、La、Gd、Sm のいずれかにより置換及び／又は、Al の一部を In、B、Tl、Ga のいずれかにより置換し、かつ、Si、又は Ba、Sr、Mg、Ca 及び Zn からなる群から選択される少なくとも一種と Si を含む蛍光体、ならびにこれを用いた発光ダイオードが開示されている。

【0013】

しかし、特許文献 3 に記載の発明は、基本的には、YAG : Ce 系蛍光体に改良がなされたものであり、YAG : Ce 系の蛍光体が、Ba、Sr、Mg、Ca 及び Zn からなる群から選択される少なくとも一種の元素成分及び／又は Si 元素成分を含有すると、より高輝度の LED ランプが得られる。

【0014】

なお、上記元素の含有量については、上記特許文献 3 の明細書中でも、Ba、Sr、Mg、Ca および Zn から選択される少なくとも一種の元素は、0.01～10.0% 含有されることが好ましく、Si は 0.001～5.0% 含有されることが好ましいとされている。すなわち、所謂、蛍光体を構成する主成分元素としてではなく、あくまでも蛍光体中に少量添加した不純物成分として、これらの元素を含有した蛍光体であることが示唆されている。また、実施例においては、明らかに、上記元素を微量／少量添加した YAG : Ce 蛍光体であることが記載されている。

【0015】

また、発明に用いられる蛍光物質は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質をベースとしたものであることが提案され、その具体的なものとして、 $YAlO_3$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ の各化合物を蛍光体母体とする蛍光体（所謂、YAG系蛍光体）、および、上記各化合物を蛍光体母体とする蛍光体の混合物が提案されている。

【0016】

【特許文献1】

特開昭62-277488号公報（第1頁、第1～4表）

【0017】

【特許文献2】

特許第2927279号公報（第1頁）

【0018】

【特許文献3】

特許第3246386号公報（第1～6頁、実施例1～5）

【0019】

【特許文献4】

特開2001-192655号公報（第1頁、図1）

【0020】

【特許文献5】

特開平10-163535号公報（第3頁）

【0021】

【特許文献6】

WO 02/054503A1

【0022】

【非特許文献1】

蛍光体同学会編「蛍光体ハンドブック」オーム社、1987年12月25日、p.192-240

【0023】

【非特許文献2】

Geller et al., J. Phys. Chem. Solids, 12, 111(1959)

【 0 0 2 4 】

【非特許文献 3】

Baldassare Di Bartolo[Luminescence of Inorganic Solids]Plenum Press p. 527-528

【 0 0 2 5 】

【非特許文献 4】

JCPDS-ICDD(Joint Committee on Powder Diffraction Standard International Center for Diffraction Data)のPDF(Powder Data File:2000年)

【 0 0 2 6 】

【発明が解決しようとする課題】

前記したとおり、従来の前記 $AB_2CD_4O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物は、ガーネットの結晶構造を有する $CaY_2Fe_4SnO_{12}$ がほとんどであり、これ以外の組成の無機酸化物、特に、蛍光体母体となり得る組成物は提案されていない。なお、上記 $CaY_2SnFe_4O_{12}$ は、高効率蛍光体の蛍光体母体とはなりにくい無機酸化物である。このような理由で、蛍光体の材料開発の分野では、前記 $AB_2CD_4O_{12}$ の化学式で示される化合物を蛍光体母体とする蛍光体は知られていなかった。

【 0 0 2 7 】

一方、前記青色 LED と、YAG:Ce 系蛍光体以外の青色励起黄色蛍光体とを組み合わせる発光装置用（例えば、白色 LED 用）としての、前記 YAG:Ce 系蛍光体以外の青色励起黄色蛍光体について説明すると、青色光励起下における発光効率が YAG:Ce 系蛍光体よりも 10% 以上低いという致命的な問題があり、さらに付随する問題として、特に照明用途で求められる赤色発光成分が少ないという問題もあった。

【 0 0 2 8 】

同時に、前記青色 LED と、YAG:Ce 系蛍光体以外の青色励起黄色蛍光体とを組み合わせる発光装置においては、発光強度が弱く、赤色発光成分強度も少なく、YAG:Ce 系蛍光体を用いたものに劣るという問題があった。

【 0 0 2 9 】

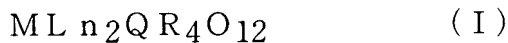
本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、高効率蛍光体の蛍光体母体、または、高効率蛍光体自体となり得る、新規な酸化物を提供し、前記酸化物を蛍光体母体とする、または、前記酸化物からなる新規な蛍光体を提供することを第1番目の目的とするものである。本発明は、特に青色LEDを応用した発光装置用として好適な、青色光で励起されて黄色系成分を含む発光を放つ新規な蛍光体を提供することを第2番目の目的とするものでもある。また、照明装置用として好適な、赤色発光成分を多く含む新規な蛍光体を提供することも第3番目の目的としている。さらに、前記新規な蛍光体を用いて構成し、YAG:Ce系蛍光体を用いた場合と同等の強い出力光、特に強い白色系光を放つ、新規な発光装置を提供することを第4番目の目的としている。

【0030】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の第1番目の無機酸化物は、以下の化学式Iで表されることを特徴とする。

【0031】



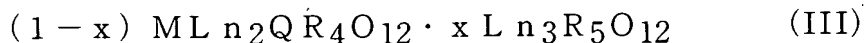
(但し、Mは、Mg, Ca, SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つの元素

Lnは、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選ばれる少なくとも一つの希土類元素、Qは、Si, Ge, SnおよびPbから選ばれる少なくとも一つの元素、

Rは、B, Al, Ga, InおよびTlから選ばれる少なくとも一つの元素。)

次に本発明の第2番目の無機酸化物は、以下の化学式IIIで表されることを特徴とする。

【0032】



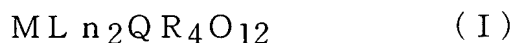
(但し、Mは、Mg, Ca, SrおよびBaから選ばれる少なくとも一つの元素

Lnは、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,

H o, E r, T m, Y b および L u から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、
 Q は、S i, G e, S n および P b から選ばれる少なくとも一つの元素、
 R は、B, A l, G a, I n および T l から選ばれる少なくとも一つの元素、
 x は $0 < x \leq 0.98$ を満足する数値。)

次に本発明の第3番目の無機酸化物は、以下の化学式で表される無機酸化物と、化学式IIで表される無機酸化物との固溶体であることを特徴とする。

【0033】



(但し、M は、M g, C a, S r, B a から選ばれる少なくとも一つの元素、
 L n は、S c, Y, L a, C e, P r, N d, S m, E u, G d, T b, D y, H o, E r, T m, Y b, L u から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、
 Q は、S i, G e, S n, P b から選ばれる少なくとも一つの元素、
 R は、B, A l, G a, I n, T l から選ばれる少なくとも一つの元素。)

次に本発明の蛍光体は、前記のいずれかに記載の無機酸化物を蛍光体母体とすることを特徴とする。

【0034】

次に本発明の発光装置は、前記のいずれかに記載の蛍光体を用いたことを特徴とする。

【0035】

【発明の実施の形態】

本発明の無機酸化物は、蛍光体、または蛍光体母体となり得るものであり、発光中心となり得るイオンを含むようにすると、蛍光を放つ蛍光体になる。

【0036】

本発明の第1番目の無機酸化物は、 $v L n_2 O_3 \cdot w M O \cdot x R_2 O_3 \cdot y Q O_2$ の一般式で表される蛍光体 (但し、L n は希土類元素、M は M g, C a, S r, B a の少なくとも一種、R は B, A l, G a, L n, T l から選ばれる少なくとも1種、Q は S i, G e, S n, P b から選ばれる少なくとも1種、v、w、x、y は、 $v = 1$ 、 $w = 1$ 、 $x = 2$ 、 $y = 1$) と表記できる。

【0037】

本発明の第2番目の無機酸化物は、 $v \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot w\text{MO} \cdot x \text{R}_2\text{O}_3 \cdot y \text{QO}_2$ の一般式で表される蛍光体（但し、 Ln は希土類元素、 M は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn の少なくとも一種、 R は B 、 Al 、 Ga 、 Ln 、 Tl から選ばれる少なくとも1種、 Q は Si 、 Ge 、 Sn 、 Pb から選ばれる少なくとも1種、 v 、 w 、 x 、 y は、 $1 < v \leq 1.49$ 、 $0.02 \leq w < 1$ 、 $2 < x \leq 2.49$ 、 $0.02 \leq y < 1$ 、 $x - v = 1$ 、 $w = Y$ 、 $3v + w + 3x + 2y = 12$ を満足する数値）とも表記できる。

【0038】

本発明の第3番目の無機酸化物は固溶体であるので、その結晶構造は化学的に安定である。また、異相の結晶を有しないので、理論上、化学的に安定な物性を有する無機酸化物である。

【0039】

前記無機酸化物において、 x の数値範囲は、好ましくは $0 < x \leq 0.9$ 、さらに好ましくは $0 < x \leq 0.7$ 、とくに好ましくは $0 < x \leq 0.5$ である。このようにすると、焼成温度の最適値が下がるので、比較的低い温度で製造可能な無機酸化物になる。

【0040】

また、本発明の無機酸化物においては、 Ln が、 Sc 、 Y 、 La 、 Gd から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、 Q が、 Si 、 Ge から選ばれる少なくとも一つの元素、 R が、 B 、 Al 、 Ga から選ばれる少なくとも一つの元素であることが好ましい。このような組成にすると、高効率蛍光体の蛍光体母体または蛍光体自体として機能し得るものになるだけでなく、安価な無機酸化物原料の入手が容易で、しかも重金属を含まない蛍光体になるので、低コスト化が図れるだけでなく、蛍光体の製造及び材料の管理や廃棄などが容易な無機酸化物になる。

【0041】

前記無機酸化物において、 Ln の過半数を Y が占めることが好ましい。ここで、 Ln の過半数を Y が占めるとは、 Ln を占める原子群の中の過半数を Y 原子が占めることを意味する。このような組成にすると、より高効率の蛍光体の蛍光体

母体または蛍光体自体として機能し得るものになる。また、M、Q、Rを構成する元素を数多く選択することが可能になり、数多くの種類の無機酸化物を提供できるようになる。

【0042】

前記無機酸化物において、Qの過半数をSiが占めることが好ましい。このような組成にすると、さらに高効率の蛍光体の蛍光体母体または蛍光体自体として機能し得るものになる。

【0043】

また、前記無機酸化物において、Rの過半数を、AlまたはGaの少なくとも一つ、好ましくは前記Rの過半数をAlが占めることが好ましい。このような組成にすると、製造が容易なものになるだけでなく、より高効率の蛍光体の蛍光体母体または蛍光体自体として機能し得るものになる。

【0044】

前記無機酸化物がガーネット構造の結晶構造を有することが好ましい。このような結晶構造を有すると、より高い強度の発光を放ち得る蛍光体の蛍光体母体または蛍光体自体として機能し得るものになる。

【0045】

前記無機酸化物においては、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、好ましくはCe、Pr、Eu、Tbから選ばれる少なくとも一つの希土類元素を含むことが好ましい。上記希土類元素は、発光中心イオンを形成し得る元素であり、特に、Ce、Pr、Eu、Tbは、発光装置用として好ましい発光色の高輝度発光を放つ発光中心イオンを形成し得るので、このような上記無機酸化物は、それ自体が発光装置用として好ましい蛍光体になり得るものになる。

【0046】

次に本発明の蛍光体は、高い強度の発光を放ち得る蛍光体の蛍光体母体または蛍光体自体として機能し得るものであるもので、発光中心となり得る任意のイオンを含むようにすると、高効率の蛍光体になる。

【0047】

上記のように、本発明の無機酸化物は、無機酸化物自体が蛍光体となり得るだけでなく、蛍光体として全く新規な材料である。従って、このようにすると、全く新規な蛍光体を提供することになる。

【0048】

前記いずれかの蛍光体において、発光中心として、 Ce^{3+} イオン、 Pr^{3+} イオン、 Eu^{3+} イオン、 Tb^{3+} イオンの中の少なくとも一つを含有することが好ましい。 Ce^{3+} イオンは、紫外～深赤の発光を放ち得るイオンであり、 Pr^{3+} イオンは、青と赤の少なくとも一つの発光成分を含む発光を放ち得るイオン、 Eu^{3+} イオンは赤色の発光を放ち得るイオン、 Tb^{3+} イオンは緑色の発光を放ち得るイオンである。したがって、このようにすると、発光装置用として需要の多い発光色（紫外、青、緑、黄、赤などのいずれか）の蛍光を放つ蛍光体になる。

【0049】

前記蛍光体において、発光中心として、少なくとも Ce^{3+} イオンを含むことが好ましい。このようにすると、青色光で励起されて黄色系の発光を放つ新規な高効率蛍光体になり得るので、青色LEDと黄色系蛍光体を組み合わせてなる発光装置（例えば白色LEDや照明装置など）用として好適な蛍光体になる。

【0050】

前記 Ce^{3+} イオンを含む蛍光体において、さらに発光中心として、 Pr^{3+} イオンを共添加したことが好ましい。上記 Pr^{3+} イオンは、青色光を吸収して、赤色発光成分を放ち得る発光中心イオンであり、しかも、 Ce^{3+} イオンによって、発光が増感される性質を有するので、このようにすると、特に照明用途で求められる、赤色発光成分を多く含む青色光励起黄色発光蛍光体になる。

【0051】

前記蛍光体は、高効率の蛍光体であり、従来の前記 $\text{Ln}_3\text{R}_5\text{O}_{12}$ の化学式で表される無機酸化物を蛍光体母体とする蛍光体と特性が似通った高効率蛍光体にもなり得る。また、 Ce^{3+} イオンを付活した蛍光体は、紫外～深赤の発光、 Eu^{3+} イオンを付活した蛍光体は赤色の発光、 Tb^{3+} イオンを付活した蛍光体は緑色の発光を放ち得るので、このような蛍光体は、各種の発光装置に広く応用可能である。特に、ガーネット構造を有する蛍光体は、従来の $\text{Ln}_3\text{R}_5\text{O}_{12}$ の化学式で表

される無機酸化物を蛍光体母体とする蛍光体を用いて構成し得る従来の発光装置に広く応用可能なものである。したがって、このように構成した発光装置は、上記従来の発光装置と同等の高い発光性能を有するものになり得る。

【0052】

前記発光装置の好ましい形態として、405 nm以上515 nm以下の波長領域に発光ピークを有する発光素子と、前記のいずれかの蛍光体とを、蛍光体が発光素子を覆うように組み合わせることが好ましい。この蛍光体は、405 nm以上515 nm以下の青色の波長領域に励起帯を有し、黄色系の発光成分を含む高効率の蛍光体であり、さらに赤色発光成分も比較的多く含み得る蛍光体でもある。したがって、このようにすると、上記発光素子が放つ、405 nm以上515 nm以下の波長領域に発光ピークを有する青色系光と、黄緑色、または黄色、または橙色の光との混色による白色系光を放つ高光出力の発光装置が形成できる。

【0053】

前記発光装置において、発光素子が、発光ダイオードまたはレーザーダイオード（面発光レーザーダイオードを含む）のいずれかであることが好ましい。このような発光素子は高出力の青色系光を放射するので、このようにすると、より高出力の白色系光を放つ発光装置になり得る。

【0054】

本発明は、無機酸化物の合成実験を通して、以下に記載する5つの実験事実を見出すことによりなされたものである。

- (1) 上記化学式 I で表される新規な無機酸化物を得たこと。
- (2) 上記化学式 I で表される新規な無機酸化物と、上記化学式 II で表される従来の無機酸化物との固溶体である上記一般式 III で表される無機酸化物を得たこと。
- (3) 上記化学式 I で表される新規な無機酸化物と、上記一般式 III で表される無機酸化物とのいずれもが、蛍光体の蛍光体母体、または、蛍光体自体として十分機能し得ること。
- (4) 発光中心として Ce^{3+} イオンを付活した、上記化学式 I で表される新規な無機酸化物、および、上記一般式 III で表される無機酸化物が、いずれも、青色

光励起可能な蛍光体になり得ること。

(5) 組成を限定することによって、上記青色光励起可能な蛍光体が、青色光励起条件下で、YAG:Ce系蛍光体に匹敵する高効率の黄色系発光を放つ蛍光体になり得ること。

【0055】

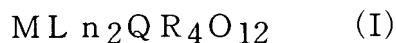
(実施の形態1)

以下、本発明の実施の形態1として本発明にかかる無機酸化物と蛍光体を説明する。

【0056】

本発明にかかる蛍光体または蛍光体母体となり得る、一つの形態の無機酸化物は、以下の化学式Iで示され、好ましくは、ガーネットの結晶構造を有する。

【0057】



(但し、化学式I中、Mは、Mg、Ca、Sr、Ba、好ましくは、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる少なくとも一つの元素、L_nは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、好ましくは、Sc、Y、La、Gdから選ばれる少なくとも一つの希土類元素、Qは、Si、Ge、Sn、Pb、好ましくはSiまたはGeから選ばれる少なくとも一つの元素、Rは、B、Al、Ga、In、Tl、好ましくはAlまたはGaから選ばれる少なくとも一つの元素を示す。)

なお、上記Mの一部または全部を、上記Mg、Ca、Sr、Ba以外の、二価のイオン価数を取り得る元素元素群の中から選ばれる少なくとも一種類の元素（例えばZnなど）で置換することも結晶構造学上は可能である。同様に、上記L_nの一部または全部を、上記希土類元素以外の、三価のイオン価数を取り得る元素群の中から選ばれる少なくとも一種類の元素（例えばInなど）で置換することも可能である。また、Qの一部を、上記Si、Ge、Sn、Pb以外の、四価のイオン価数を取り得る元素群の中から選ばれる少なくとも一種類の元素（例えばTiなど）で置換することも可能であるし、上記Rの一部を、上記B、Al、Ga、In、Tl以外の、三価のイオン価数を取り得る元素群の中から選ばれる

少なくとも一種類の元素（例えばScなど）で置換することも可能である。

【0058】

本発明の無機酸化物は、 $\text{CaY}_2\text{SnFe}_4\text{O}_{12}$ 以外の、上記化学式Iで表される無機酸化物であれば、基本的には特に限定されるものではない。

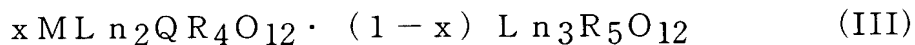
【0059】

なお、上記化学式Iで表される本発明の無機酸化物では、希土類元素（ Ln ）に対するアルカリ土類金属元素（M）の割合（アルカリ土類金属元素の原子数／希土類元素の原子数）は、0.5となる。

【0060】

また、本発明にかかる蛍光体または蛍光体母体となり得る、上記とは別の形態の無機酸化物は、以下の一般式IIIで表され、好ましくはガーネット構造の結晶構造である。

【0061】



（但し、上記一般式III中のM、 Ln 、QおよびRについては、上記した化学式I中のM、 Ln 、QおよびRと同じであり、 x は、 $0 < x \leq 0.98$ を満足する数値を示す。）

上記一般式IIIで表される無機酸化物は、上記化学式Iで示される無機酸化物と従来から知られる以下の化学式IIで示される無機酸化物の固溶体である。

【0062】



（但し、化学式II中の Ln とRについては、上記した化学式I中の Ln およびRと同じである。）

なお、上記一般式IIIで表される本発明の無機酸化物では、希土類元素（ Ln ）に対するアルカリ土類金属元素（M）の割合（アルカリ土類金属元素の原子数／希土類元素の原子数）は、0～0.5となる。

【0063】

本発明にかかる上記化学式Iで示される無機酸化物、および、一般式IIIで示される無機酸化物は、蛍光体、または、蛍光体の蛍光体母体となり得るものであ

り、発光中心となり得るイオンを含むようにすると、蛍光を放つようになる。

【0064】

また、本発明にかかる上記無機酸化物は、絶縁性や誘電性も有するので、絶縁体や誘電体としても応用できるし、無機酸化物であるので、セラミックス部材としての応用も可能である。

【0065】

なお、例えばペロブスカイト構造など、ガーネット構造とは異なる結晶構造を有する、化学式 I で表される無機酸化物も確認している。このため、ガーネット構造とは異なる結晶構造を有する、上記一般式 III で表される無機酸化物も存在し得るものと推察できる。

【0066】

本発明にかかる、上記化学式 I で示される無機酸化物、および、一般式 III で示される無機酸化物は、例えば、無機酸化物の合成方法として、従来から用いられている古典的な固相反応法により製造が可能である。以下、簡単に説明する。なお、本発明にかかる無機酸化物あるいは蛍光体は、以下の製造方法によるものに限定されるものではない。

【0067】

M を構成する原料として、アルカリ土類金属 (Mg、Ca、Sr、Ba の中から選ばれる少なくとも一つの元素) の酸化物、水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、硝酸塩などを用いる。また、Ln を構成する原料として、希土類元素 (Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu の中から選ばれる少なくとも一つの元素) の酸化物、水酸化物、炭酸塩、蓚酸塩、硝酸塩などを用いる。Q を構成する原料としては、C (炭素) を除く IVb 族元素 (Si、Ge、Sn、Pb の中から選ばれる少なくとも一つの元素) の酸化物などを用いる。また、R を構成する原料としては、IIIb 族元素 (B、Al、Ga、In、Tl の中から選ばれる少なくとも一つの元素) の酸化物、水酸化物、硝酸塩などを用いる。

【0068】

M を構成する原料として、Zn、Cd、Fe など、上記以外の二価のイオン価

数を取り得る元素を含む化合物を用いることもできる。同様に、 L_n を構成する原料として、 In や Bi など、上記以外の三価のイオン価数を取り得る元素を含む化合物を用いることもできる。また、 Q を構成する原料として、 Ti 、 Zr 、 Ru 、 Hf など、上記以外の四価のイオン価数を取り得る元素を含む化合物を用いることもできる。さらに、 R を構成する原料として、 Sc 、 V 、 Ru 、 In など、上記以外の三価のイオン価数を取り得る元素を含む化合物を用いることもできる。

【0069】

所定の元素割合 ($M:L_n:Q:R=1:2:1:4$)、または、これに近い割合となるよう混合した、上記原料の混合物を、所定の雰囲気中（大気中、真空中、不活性ガス中、還元雰囲気中など）で焼成する。焼成は数回に分けて行ってもよい。焼成温度や焼成時間は、単一結晶相またはほぼ単一結晶相の上記化学式 I で示される無機酸化物を形成し得る温度や時間（例えば $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 100$ 時間）とする。なお、原料同士の反応性を高めるために、少量の反応促進剤（フラックス）を添加しても構わない。前記フラックスとして効果的な化合物としては、各種の弗化物、塩化物、硼素化合物などがある。なお、フラックスとして用いる上記化合物の添加量の一例は、蛍光体 1 モル当り、 $0.003 \sim 30$ モル% 程度である。

【0070】

上記のようにして得ることが可能な、前記化学式 I および前記一般式 III で示される無機酸化物は、いずれも蛍光体自体、または蛍光体母体として機能する無機酸化物となり得るものであり、発光中心となり得るイオン（例えば、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} など、）を少量含むようにすると、蛍光を放つ蛍光体となる。なお、発光中心となり得るイオンは、上記に限定されるものではない。例えば、前記非特許文献 1 に記載があるような、多くのイオンを含有させることが可能である。

【0071】

発光中心となり得るイオンを添加するための原料としては、例えば、各種希土

類化合物、特に、Ce、Pr、Sm、EuまたはTb化合物（酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、弗化物など）や、各種遷移金属化合物、特に、Mn化合物（酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、弗化物など）などを用いるが、金属希土類や金属Mnなども使用可能である。

【0072】

なお、発光中心イオンは、上記M、Ln、Q、Rのいずれかの元素の一部を置換して添加されることになるが、上記蛍光体母体の格子間に添加される場合も有り得る。発光中心イオンの添加量の一例は、M、Ln、Q、Rのいずれかに対する置換量として、0.01～30原子%、好ましくは0.03～10原子%である。すなわち、発光中心イオンを形成する元素の原子の数をnとし、M、Ln、QまたはRのいずれかを構成する元素群の原子の総数をmとした場合、 $n/(n+m) = 0.0001 \sim 0.3$ 、好ましくは $0.0003 \sim 0.1$ である。発光中心イオンの添加量が少ない場合には、発光に寄与する発光中心イオンの量が少ないので、発光強度が弱くなる。逆に、発光中心イオンの添加量が多い場合には、発光中心イオン同士が相互作用するなどの消光メカニズムによって、発光強度が弱くなる。

【0073】

以下、蛍光体母体として好ましい、上記無機酸化物の組成を説明する。

【0074】

蛍光体母体として好ましい組成は、上記Lnが、Sc、Y、La、Gdから選ばれる少なくとも一つの希土類元素、より好ましくはYまたはGdから選ばれる少なくとも一つの希土類元素である。特にLnの過半数をYが占める組成、あるいは、Lnの主体がYである組成がよく、比較的容易に、高効率蛍光体の蛍光体母体を得られるようになる。

【0075】

上記Qとしては、Siを含む組成が結晶性の面でよく、Qの過半数をSiが占める組成、特にQの80原子%以上をSiが占める組成が発光性能の面でよい。Qの主体がSiである組成は、青色光励起下での発光効率が高いCe³⁺付活黄色系発光蛍光体の蛍光体母体となり得るので好ましい。なお、黄色系とは、黄緑色

、黄色、橙色など、黄色成分を含む色のことを示す。

【0076】

上記Rとしては、AlまたはGaを少なくとも含む組成、特に、Rの過半数を、AlまたはGaの少なくとも一つが占める組成が結晶性の面でよい。また、Rの50原子%以上、好ましくは80原子%以上がAlである組成は発光性能の面でよい。Rの主体がAlである組成は、青色光励起下での発光効率が高いCe³⁺付活黄色発光蛍光体の蛍光体母体となり得るので好ましい。

【0077】

上記Mとしては、BaまたはMgを含む組成が結晶性の面でよく、Mの50原子%以上、好ましくは80原子%以上がBaである組成は発光性能の面でよい。Mの主体がBaである組成は、青色光励起下での発光効率が高いCe³⁺付活蛍光体の蛍光体母体となり得るので好ましい。また、少なくとも前記Ce³⁺付活蛍光体の蛍光体母体としての無機酸化物では、Mgを多く含む組成にすると、赤色発光成分の多い黄色系の蛍光が得られるようになり、白色LED用として、発光色の面で好ましいものとなる。

【0078】

また、上記一般式IIIで表され、前記固溶体と思われる無機酸化物においてxの数値は、 $0 < x \leq 0.98$ であり、好ましくは $0 < x \leq 0.95$ 、さらに好ましくは $0 < x \leq 0.9$ 、さらに好ましくは $0 < x \leq 0.7$ 、とくに好ましくは $0 < x \leq 0.5$ である。xの数値がゼロに近い組成ほど、低い焼成温度で製造可能となるため好ましい。一方、前記の範囲でxの数値が大きい組成ほど、蛍光体または蛍光体母体としては、好ましいものとなる。すなわち、発光中心イオンを含む無機酸化物が、高効率の蛍光体となる。

【0079】

なお、代表的なxの数値と、Ln、R、M、Qの各々を構成する原子の総数の関係は、表1の通りとなる。表1では、Lnを構成する原子の総数を3として規格化して示した。

【0080】

【表1】

x	Ln, R, M, Qの各々を構成する原子の総数の比率(個)			
	Ln	R	M	Q
1.00	3.000	5.000	0.000	0.000
0.98	3.000	5.013	0.020	0.020
0.95	3.000	5.034	0.051	0.051
0.90	3.000	5.069	0.103	0.103
0.70	3.000	5.222	0.333	0.333
0.50	3.000	5.400	0.600	0.600
0.30	3.000	5.609	0.913	0.913
0.10	3.000	5.857	1.286	1.286
0.00	3.000	6.000	1.500	1.500

【0081】

表1からわかることを以下に列挙する。

(1) 一般式IIIで表され、 $x = 0.98$ の無機酸化物は、従来の $L_nR_5O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物1モル当り、構成元素Rを1.3原子%相当量(0.013原子)過剰に含み、さらに構成元素MとQを各2.0原子%相当量ずつ含む組成物である。

(2) 一般式IIIで表され、 $x = 0.95$ の無機酸化物は、従来の $L_nR_5O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物1モル当り、構成元素Rを3.4原子%相当量過剰に含み、さらに構成元素MとQを各5.1原子%相当量ずつ含む組成物である。

(3) 一般式IIIで表され、 $x = 0.9$ の無機酸化物は、従来の $L_nR_5O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物1モル当り、構成元素Rを6.9原子%相当量過剰に含み、さらに構成元素MとQを各10.3原子%相当量ずつ含む組成物である。

(4) 一般式IIIで表され、 $x = 0.7$ の無機酸化物は、従来の $L_nR_5O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物1モル当り、構成元素Rを22.2原子%相当量過剰に含み、さらに構成元素MとQを各33.3原子%相当量ずつ含む組成物である。

(5) 一般式IIIで表され、 $x = 0.5$ の無機酸化物は、従来の $L_nR_5O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物1モル当り、構成元素Rを40原子%相当量過剰に含み、さらに構成元素MとQを各60原子%相当量ずつ含む組成物である。

(6) 一般式IIIで表され、 $x = 0.3$ の無機酸化物は、従来の $L_nR_5O_{12}$ の化

学式で表される無機酸化物 1 モル当り、構成元素 R を 60.9 原子%相当量過剰に含み、さらに構成元素 M と Q を各 91.3 原子%相当量ずつ含む組成物である。

(7) 一般式 III で表され、 $x = 0.1$ の無機酸化物は、従来の $L_n R_5 O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物 1 モル当り、構成元素 R を 85.7 原子%相当量過剰に含み、さらに構成元素 M と Q を各 128.6 原子%相当量ずつ含む組成物である。

(8) 一般式 III で表され、 $x = 0$ の無機酸化物は、従来の $L_n R_5 O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物 1 モル当り、構成元素 R を 100 原子%相当量過剰に含み、さらに構成元素 M と Q を各 150.0 原子%相当量ずつ含む組成物である。

(9) 前記特許文献 3 に記載されるように、従来の $L_n R_5 O_{12}$ の化学式で表される無機酸化物に対して、構成元素 M または Q のいずれか一方、あるいは、構成元素 M と Q の両方を、単に含ませた組成物にただけでは、本発明の無機酸化物は、組成式上、形成されず、本発明の無機酸化物を形成するためには、さらに構成元素 R を過剰に含ませた組成物にする必要がある。

【0082】

本発明の上記無機酸化物（化学式 I および一般式 III で表される無機酸化物）は、少なくとも、波長 250～515 nm の範囲内にあるいずれかの波長の、電磁波（紫外線、近紫外線、青色光など）による励起条件下で、比較的高効率の蛍光を放つ蛍光体の蛍光体母体、または、蛍光体自体としての機能を有し得る。

【0083】

好ましい発光中心イオンは、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} の中のいずれかであり、発光中心として、 Ce^{3+} イオン、 Pr^{3+} イオン、 Eu^{3+} イオン、 Tb^{3+} イオンの中の少なくとも一つを含有する上記無機酸化物は、発光装置用として効果的とされる、色純度の良好な紫外～赤、特に、緑～赤の発光を放つ高効率の蛍光体になる。

【0084】

なお、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、から選ばれる少なくとも一つの希土類元素を少量含む、上記無機

酸化物（化学式 I および一般式 III で表される無機酸化物）は、例えば、前記非特許文献 1 に記載があるように、これら希土類元素が発光中心イオンを形成し得る。したがって、意図的に発光中心イオンを添加しなくとも、無機酸化物自体が蛍光体となり得る。

【0085】

すなわち、本発明の蛍光体は、上記無機酸化物（化学式 I または一般式 III で表される無機酸化物）を蛍光体母体とするものであってもよいし、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、特に、Ce、Pr、Eu、Tb から選ばれる少なくとも一つの希土類元素を、例えば少量含む、上記無機酸化物を有効成分とするものであってもよい。ここで有効成分とは、50 モル%以上含むことをいう。

【0086】

なお、結晶構造については、無機酸化物が、高効率蛍光体の蛍光体母体または蛍光体自体となり得る理由から、ガーネット構造が好ましいが、本発明は、基本的にはこれに限定されるものではない。

【0087】

青色発光素子と組み合わせてなる発光装置（例えば前記白色 LED）用の蛍光体として、好ましい発光中心イオンは Ce^{3+} イオンである。前記 Ce^{3+} イオンを少量含むようにすると、上記無機酸化物が、405 nm 以上 515 nm の青色光励起によって、黄緑色または黄色など黄色系の発光を放つ蛍光体となり得る。このため、青色 LED を励起源とし、前記青色 LED と組み合わせることによって、YAG:Ce 系蛍光体を用いた従来の発光装置と同等の発光性能を有する、新規な発光装置を提供し得る蛍光体を提供できるようになる。

【0088】

また、 Ce^{3+} イオンを添加した上記無機酸化物に、さらに、発光中心として Pr^{3+} イオンを共添加すると、YAG:Ce 系蛍光体の場合と同様に、赤色光を付加し、赤色発光成分割合の多い蛍光体を提供することも可能である。

【0089】

これは、 Pr^{3+} イオンが、青色光励起下で、波長 610 nm 付近の赤色領域に

輝線状の発光を放つことによる。

【0090】

発光中心として共添加する上記 Pr^{3+} イオンの添加量は、 Ce^{3+} イオンの添加量よりも少なくするのが良く、上記の置換量としての一例を上げると、 Ce 原子の置換量 0.1～10 原子% に対して、 Pr 原子の置換量は 0.01～1 原子% である。これは、 Pr^{3+} イオン固有の課題に起因するものである。 Pr^{3+} イオンは濃度消光が大きく、置換量を上記範囲内よりも多くすると、発光強度が大きく低下する。

【0091】

ここで、本発明の好ましい蛍光体の一例について記載すると、 $\text{MgY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Y}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 Pr^{3+} 、 $0.3\text{MgY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12} \cdot 0.7\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (以上黄色系発光を放つ蛍光体)、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $0.3\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12} \cdot 0.7\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{BaY}_2\text{Si}(\text{Al}, \text{Ga})_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ (以上黄緑色系または緑色系発光を放つ蛍光体)、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ (以上赤色系発光を放つ蛍光体) などである。

【0092】

すなわち、本発明にかかる好ましい無機酸化物の一例は、蛍光作用を有する、 $\text{Mg}(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg})(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Ce}, \text{Pr})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 、 $0.3(\text{Mg}(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}) \cdot 0.7((\text{Y}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ 、 $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 、 $0.7(\text{Ba}(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}) \cdot 0.3((\text{Y}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ 、 $\text{Sr}(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Si}(\text{Al}, \text{Ga})_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Tb})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Eu})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ などである。

【0093】

このような蛍光体 (無機酸化物) は、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物を蛍光体母体とする従来の蛍光体と同じ、ガーネットの結晶構造を有し、前記蛍光体と発光特性が似

通った高効率蛍光体である。なお、 $Y_3Al_5O_{12}$ 化合物を蛍光体母体とする蛍光体として、従来から、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ （フライングスポット管、高圧水銀灯用の黄緑色蛍光体）、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ および $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Pr^{3+}$ （白色LED用の黄色蛍光体）、 $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ （電子線管およびプラズマディスプレイパネル用として検討がなされた赤色蛍光体）、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ （ヘッドアップディスプレイ、投写管、高圧水銀灯用の緑色蛍光体）、 $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$ （赤外レーザ用の蛍光体）などが知られている。したがって、本発明の蛍光体は、これら $Y_3Al_5O_{12}$ 化合物を蛍光体母体とする従来の蛍光体の代用品として、上記の発光装置（電子管、高圧水銀灯、プラズマディスプレイパネル、白色LEDなど）にも、発光層または波長変換層として応用可能である。

【0094】

なお、本発明にかかる黄色系発光成分を有する蛍光体（上記黄色系発光を放つ蛍光体や黄緑色系発光を放つ蛍光体の中の、 Ce^{3+} を発光中心イオンとして少なくとも含む蛍光体）は、特に、405nm以上515nm以下の波長領域に発光ピークを有する発光素子（青色LEDや青色レーザーダイオード）と黄色系発光成分を有する蛍光体を組み合わせてなる発光装置（白色LEDや照明装置）用の蛍光体として好ましいものである。すなわち、黄色発光YAG:Ce系蛍光体の代用品として本発明の蛍光体を用いた発光装置は、YAG:Ce系蛍光体を用いた従来の発光装置と同等の、高い発光性能を有する発光装置となり得る。

【0095】

なお、本発明にかかる無機酸化物および蛍光体には、実施例で説明するように、ガーネット構造とは異なる結晶構造を有するものも実在する。この一例は、 $BaY_2SiB_4O_{12}$ 、 $Ba(Y, Ce)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Ba(Y, Eu)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Ba(Y, Tb)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Ce)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Eu)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Tb)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Pr)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Ce)_2SiAl_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Eu)_2SiAl_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Tb)_2SiAl_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Pr)_2SiAl_4O_{12}$ などである。上記の中でも、 $Ba(Y, Eu)_2SiB_4O_{12}$ 、 Ba

$(Y, Tb)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Eu)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Tb)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Pr)_2SiB_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Eu)_2SiAl_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Tb)_2SiAl_4O_{12}$ 、 $Sr(Gd, Pr)_2SiAl_4O_{12}$ は、蛍光作用を有するため蛍光体として好ましいものでもある。

【0096】

(実施の形態2)

図1～3は、本発明にかかる発光装置の一例としての半導体発光素子の縦断面図である。半導体発光素子の代表的な例として、図1に、サブマウント素子4の上に発光素子1を導通搭載するとともに、少なくとも上記本発明にかかる蛍光体2（以後、本発明の蛍光体2と記載する）を内在し、蛍光体層3を兼ねる樹脂のパッケージによって、発光素子1を封止した構造の半導体発光素子を示す。

【0097】

図2は、リードフレーム5のマウント・リードに設けたカップ6に発光素子1を導通搭載するとともに、カップ6内に、少なくとも上記本発明の蛍光体2を内在した樹脂で形成した蛍光体層3を設け、全体を封止樹脂7で封止した構造の半導体発光素子を示す。

【0098】

図3は、筐体8内に発光素子1を配置するとともに、筐体8内に少なくとも上記本発明の蛍光体2を内在した樹脂で形成した蛍光体層3を設けた構造のチップタイプの半導体発光素子を示す。

【0099】

図1～3において、発光素子1は電気エネルギーを光に換える光電変換素子であり、具体的には、発光ダイオード、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、無機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子などから選択するが、半導体発光素子の高出力化や長寿命化の面から、好ましくは発光ダイオードまたはレーザーダイオード、特に面発光レーザーダイオードである。発光素子1が放つ光の波長については、基本的には、特に限定されるものではなく、上記本発明の蛍光体2を励起し得る波長範囲内であれば良い。

【0100】

なお、本発明にかかる、少なくとも Ce^{3+} を発光中心とする蛍光体は、青色系の励起光を高い変換効率で黄色系光へ変換し得るものとなり得るので、従来の、青色 LED と黄色蛍光体を組み合わせてなり、白色系光を放つ白色半導体発光素子用として好ましいものである。高性能の前記白色半導体発光素子を製造し得る理由では、発光素子 1 は、405 nm 以上 515 nm 以下、好ましくは 430 nm 以上 490 nm 以下、さらに好ましくは 440 nm 以上 480 nm 以下の波長領域に発光ピークを有する発光素子が好ましく、前記発光素子と、少なくとも Ce^{3+} を発光中心とする蛍光体、好ましくは、さらに、発光中心として、 Pr^{3+} イオンを共添加した蛍光体とを組み合わせる半導体発光素子にする。

【0101】

また、図 1～3 において、蛍光体層 3 は、少なくとも上記本発明の蛍光体 2 を含む蛍光体層であり、例えば、エポキシ樹脂やシリコン樹脂などの樹脂（図示せず）などに、少なくとも上記本発明の蛍光体 2 を 2～60 質量%、好ましくは 5～30 質量% 含めて構成する。

【0102】

蛍光体層 3 中に内在する本発明の蛍光体 2 は、駆動によって上記発光素子 1 が放つ光の一部または全部を吸収して、青緑～橙色の光に変換する光変換材料であり得るので、このようにすると、発光素子 1 によって本発明の蛍光体 2 が励起され、半導体発光素子が少なくとも本発明の蛍光体 2 が放つ発光成分を含む光を放つようになる。したがって、例えば、発光素子 1 を、青色系光を放つ発光素子にし、本発明の蛍光体 2 を、黄色系発光を放つ蛍光体にすると、発光素子 1 が放つ青色系光と、本発明の蛍光体 2 が放つ黄色系光との混色によって、白色系光が得られ、需要の多い白色系光を放つ半導体発光素子になる。

【0103】

本発明の半導体発光素子は、実施の形態 1 で説明した、YAG： Ce 系蛍光体と同等の発光特性を有する、本発明の蛍光体 2 を用いて構成するので、従来の YAG： Ce 系蛍光体以外の蛍光体を用いて構成した半導体発光素子よりも光出力が多くなり、目標とする YAG： Ce 系蛍光体を用いて構成した半導体発光素子と同等の光出力が得ることが可能になる。

【0104】

図4および図5は本発明の、発光装置の一例としての照明および表示（照明／表示）装置の、構成の概略を示す図である。照明／表示装置の一例として、図4には、少なくとも一つの、先に説明した半導体発光素子9を用いて構成した照明／表示装置を示し、図5には、少なくとも一つの発光素子1と、少なくとも上記本発明の蛍光体2を含む蛍光体層3を組み合わせる照明／表示装置を示した。10は出力光である。発光素子1および蛍光体層3については、先に説明した半導体発光素子の場合と全く同じであるのでここでは省略する。また、このような構成の照明／表示装置の作用や効果などについても、先に説明した半導体発光素子の場合と全く同じであるので省略する。

【0105】

図6～12は、上記図4および図5で概略を示した、本発明の照明／表示装置の具体例を示す図である。すなわち、図6は一体型の発光部11を有する照明モジュール12である。図7は複数の発光部11を有する照明モジュール12である。図8は手元スイッチ13によってON-OFF制御や調光が可能な卓上スタンド型の照明装置である。図9はねじ込み式口金14と、複数の発光部11を有する照明モジュール12を用いて構成した光源としての照明装置である。図10は透光性バルブ16内に半導体発光素子9を配置し、ねじ込み式口金14を通して、半導体発光素子9に電力を供給する構造の電球形形状の光源である。図11は平板型の画像表示装置である。図12はセグメント式の数字表示装置である。

【0106】

本発明の照明／表示装置は、従来のYAG：Ce系蛍光体に匹敵する、発光特性の良好な前記本発明の蛍光体を発光層または波長変換層として構成するので、YAG：Ce系蛍光体以外の蛍光体を用いて構成した従来の半導体発光素子よりも、光出力が大きくなる。

【0107】

なお、前記本発明の蛍光体を用いて、電子管やプラズマディスプレイパネルなどの表示装置（発光装置）を提供することも可能である。この場合、好ましい蛍光体は、発光中心として、Ce³⁺イオン、Eu³⁺イオン、Tb³⁺イオンの中の少

なくとも一つを含有する蛍光体である。カラー表示装置では、光の三原色である、赤、緑、青の各発光を放つ蛍光体が求められ、赤の発光は Eu^{3+} イオン付活蛍光体、緑の発光は Tb^{3+} イオン付活蛍光体によって実現できる。また、青の発光は Ce^{3+} イオン付活蛍光体による実現が理論的に可能なものである。なお、短残光の発光が求められる表示装置では、 Ce^{3+} イオン付活蛍光体が適するものである。これは、 Ce^{3+} イオンの発光が、許容された $5d-4f$ 遷移に基づくことによる。

【0108】

【実施例】

（実施例 1）

以下、本発明の実施例 1 として、 $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0109】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸バリウム (BaCO_3) : 9.87 g、純度 99.95%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07 g、純度 99.99%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%
- (5) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度 99.99%

なお、実施例 1 では、簡便のためフラックスを用いず製造した。

【0110】

自動乳鉢を用いて、上記各蛍光体原料を十分混合した後、混合原料を焼成容器に仕込み、以下の焼成条件で焼成した。

【0111】

焼成雰囲気：大気中

焼成温度：1500℃

焼成時間：2 時間

なお、作業の簡略化のため、焼成後の後処理（解砕／分級／洗浄など）は省略した。

【0112】

X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ガーネット構造の結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることを示した。参考のために、図13（a）に前記焼成物のX線回折パターンを示した。比較のため、図13（b）には、ガーネット構造を有する公知の $(Y_{0.98}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$ 化合物、すなわち、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体）のX線回折パターンを示した。図13（a）と（b）を対比してわかるように、上記焼成物の回折パターンは、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体の回折パターンと同じであり、前記焼成物が、ガーネット構造を有する、単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0113】

なお、ICP発光分光分析による組成の評価結果は、上記焼成物が仕込み組成と同じ組成を有する組成物であることを示した。

【0114】

図14に、470 nmの青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示し、図15には励起波長範囲250～550 nmの励起スペクトル（モニターした発光波長：540 nm）を示した。比較のため、図15中には、公知の $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体の励起スペクトルも示した。

【0115】

図14から、焼成物が、波長540 nm付近に発光ピークを有する黄緑色系の発光を放つ蛍光体であることがわかる。また、図15から、焼成物が、YAG： Ce 系蛍光体と同様の、波長405 nm以上515 nm以下の青色波長域に励起帯を有する蛍光体であることもわかる。

【0116】

以上の結果から、焼成物は、ガーネット構造の結晶構造を有する、 $Ba(Y_{0.98}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄色系発光成分を含む黄緑色発光を放つ $BaY_2SiAl_4O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0117】

(実施例 2)

以下、本発明の実施例 2 として、 $\text{Sr}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{SrY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0118】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸ストロンチウム (SrCO_3) : 7.38 g、純度 99.9%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07 g、純度 99.99%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%
- (5) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度 99.99%

なお、実施例 2 でもフラックスを用いず製造した。

【0119】

実施例 1 と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、実施例 1 と同様に、ガーネット構造の結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることを示した。参考のために、図 16 に、前記焼成物の X線回折パターンを示した。図 13 (a) または (b) との対比から、上記焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する、単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0120】

なお、ICP 発光分光分析による組成の評価結果は、焼成物が仕込み組成とほぼ同じ組成を有する組成物であることを示した。

【0121】

図 17 に、470 nm の青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図 17 から、焼成物が、波長 540 nm 付近に発光ピークを有する蛍光体であることがわかる。なお、励起スペクトルについては省略するが、実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルに類似したものであった。

【0122】

以上の結果から、焼成物は、ガーネットの結晶構造を有する、 $\text{Sr}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄緑色系発光を放つ $\text{SrY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0123】

(実施例3)

以下、本発明の実施例3として、 $\text{Ca}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{CaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0124】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸カルシウム (CaCO_3) : 5.00 g、純度99.99%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07 g、純度99.99%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度99.9%
- (5) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度99.99%

なお、実施例3もフラックスを用いず製造した。

【0125】

実施例1と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、実施例1と同様に、ガーネットの結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることを示した。参考のために、図18に、前記焼成物のX線回折パターンを示した。図13(a)または(b)との対比から、上記焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることがわかる。なお、図18中には、異種化合物によると考えられる回折ピークも、わずかに認められるが、これは最適条件で焼成がなされていないためである。

【0126】

図19に、470 nmの青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図19から、焼成物が、波長550 nm付近に発光ピークを有する蛍光

体であることがわかる。励起スペクトルについては省略するが、実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルに類似したものであった。

【0127】

以上の結果から、焼成物は、 $\text{Ca}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄緑色系発光を放つ $\text{CaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0128】

(実施例 4)

以下、本発明の実施例 4 として、 $\text{Mg}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{MgY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0129】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 塩基性炭酸マグネシウム ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) : 4.80 g、純度 > 99.9%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07 g、純度 99.99%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%
- (5) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度 99.99%

なお、実施例 4 でもフラックスを用いず製造した。

【0130】

実施例 1 と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、実施例 1 と同様に、ガーネットの結晶構造を有する、単一結晶相の組成物であることを示した。参考のために、図 20 に、前記焼成物の X線回折パターンを示した。

【0131】

図 21 に、470 nm の青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図 21 から、焼成物が、波長 570 nm 付近の黄色系域に発光ピークを

有する蛍光体であることがわかる。図 22 には励起スペクトルを示した。励起スペクトルは、実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルに類似したものであった。

【0132】

以上の結果から、焼成物は、ガーネットの結晶構造を有する、 $\text{Mg}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄色系発光を放つ $\text{MgY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0133】

(実施例 5)

以下、本発明の実施例 5 として、実施例 1 とは異なる製造方法で製造した $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の特性を説明する。

【0134】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸バリウム (BaCO_3) : 9.87 g、純度 99.95%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07 g、純度 99.99%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%
- (5) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度 99.99%

実施例 5 ではさらに以下のフラックスを用いた。

- (6) 弗化バリウム (BaF_2) : 0.088 g、純度 99.9%

上記 BaF_2 フラックスの添加量は、無機酸化物 1 モルに対して 0.01 モル (1 モル%相当量) となる割合である。

【0135】

自動乳鉢を用いて、上記各蛍光体原料を十分混合した後、混合原料を焼成容器に仕込み、以下の焼成条件で焼成した。

【0136】

焼成雰囲気：窒素水素混合ガス雰囲気 (95 体積%窒素 + 5 体積%水素)

焼成温度：1450℃

焼成時間：2時間

なお、作業の簡略化のため、焼成後の後処理（解砕／分級／洗浄など）は省略した。

【0137】

X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ガーネット構造の結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることを示した。参考のために、図23に、前記焼成物のX線回折パターンを示した。上記焼成物の回折パターンは、図13（b）に示した $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 蛍光体の回折パターンと同じであり、前記焼成物が、ガーネット構造を有する、単一結晶相の組成物であることを示している。

【0138】

図24に、470nmの青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図24から、焼成物が、波長540nm付近に発光ピークを有する黄緑色系の発光を放つ蛍光体であることがわかる。

【0139】

以上の結果から、焼成物は、ガーネット構造の結晶構造を有する、 $Ba(Y_{0.98}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄色系発光成分を含む黄緑色発光を放つ $BaY_2SiAl_4O_{12} : Ce^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0140】

（実施例6）

以下、本発明の実施例6として、 $Ba(Y_{0.979}Ce_{0.02}Pr_{0.001})_2SiAl_4O_{12}$ 無機酸化物、および、 $Ba(Y_{0.977}Ce_{0.02}Pr_{0.003})_2SiAl_4O_{12}$ 無機酸化物、すなわち、Pr添加量の異なる $BaY_2SiAl_4O_{12} : Ce^{3+}$, Pr^{3+} 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0141】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

（1）炭酸バリウム（ $BaCO_3$ ）：9.87g、純度99.95%

(2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.05 g、または、11.03 g、純度 99.99%

(3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%

(4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%

(5) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度 99.99%

(6) 酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11}) : 0.017 g、または、0.051 g、純度 99.9%

実施例 6 でも、以下のフラックスを用いた。

(7) 弗化バリウム (BaF_2) : 0.088 g、純度 99.9%

上記 BaF_2 フラックスの添加量は、無機酸化物 1 モルに対して 1 モル% 相当量となる割合である。

【0142】

実施例 5 と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、実施例 1 と同様に、ガーネットの結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることを示した。

【0143】

図 25 (a) および (b) に、470 nm の青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図 25 (a) および (b) から、焼成物が、波長 540 nm 付近の黄緑色領域に発光ピークを有するスペクトル幅の広い発光と、波長 610 nm 付近の赤色領域に発光ピークを有する輝線状の発光とが重なった発光を放つ蛍光体であることがわかる。励起スペクトルについては省略するが、実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルに類似したものであった。

【0144】

以上の結果から、焼成物は、ガーネットの結晶構造を有する、 $\text{Ba}(\text{Y}_{0.979}\text{Ce}_{0.02}\text{Pr}_{0.001})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ および $\text{Ba}(\text{Y}_{0.977}\text{Ce}_{0.02}\text{Pr}_{0.003})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、いずれも、青色系光で励起され、鋭い輝線状の赤色発光成分を含む黄緑色系発光を放つ $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$ 蛍光体であることが確認できた。

【0145】

なお、実施例 6 では、前記 L_n に対する P_r 原子の置換量が、0.1 原子%と 0.3 原子%の場合を説明したが、上記 P_r 原子の置換量が、少なくとも 0.03 原子%以上 1 原子%以下で、赤色発光成分を確認できた。

【0146】

(実施例 7)

以下、本発明の実施例 7 として、 $Ba(Y_{0.88}Gd_{0.1}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $Ba(Y, Gd)_2SiAl_4O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0147】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸バリウム ($BaCO_3$) : 9.87 g、純度 99.95%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 9.93 g、純度 99.99%
- (3) 酸化ガドリウム (Gd_2O_3) : 1.81 g、純度 99.9%
- (4) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%
- (5) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%
- (6) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度 99.99%

実施例 7 でも、以下のフラックスを用いた。

- (7) 弗化バリウム (BaF_2) : 0.088 g、純度 99.9%

上記 BaF_2 フラックスの添加量は、無機酸化物 1 モルに対して 1 モル%相当量となる割合である。

【0148】

実施例 5 と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、実施例 1 と同様に、ガーネットの結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることを示した。参考のために、図 26 に、前記焼成物の X線回折パターンを示した。図 13 (b) との対比から、上記焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0149】

図 27 に、470 nm の青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを

示した。図 27 から、焼成物が、波長 550 nm 付近の黄緑色領域に発光ピークを有する発光を放つ蛍光体であることがわかる。励起スペクトルについては省略するが、実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルに類似したものであった。

【0150】

以上の結果から、焼成物は、ガーネットの結晶構造を有する、 $\text{Ba}(\text{Y}_{0.88}\text{Gd}_{0.12}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され、黄緑色系発光を放つ $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0151】

(実施例 8)

以下、本発明の実施例 8 として、 $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0152】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸バリウム (BaCO_3) : 9.87 g、純度 99.95%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07 g、純度 99.99%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%
- (5) 酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) : 0.35 g、純度 99.9%

なお、実施例 8 では、簡便のためフラックスを用いず製造した。

【0153】

実施例 1 と同様の手法および条件で焼成物を得た。X 線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する組成物であることを示した。

【0154】

図 28 に、254 nm の紫外線励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図 28 から、焼成物が、波長 590 nm、613 nm、696 nm、7

10nm付近の橙色～赤色～赤外領域に複数の輝線状の発光を放つ蛍光体であることがわかる。

【0155】

以上の結果から、焼成物は、 $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、紫外光で励起され、鋭い輝線状の赤色系の発光を放つ $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0156】

(実施例9)

以下、本発明の実施例9として、 $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0157】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸バリウム (BaCO_3) : 9.87g、純度99.95%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07g、純度99.99%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20g、純度99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07g、純度99.9%
- (5) 酸化テルビウム (Tb_4O_7) : 0.37g、純度99.9%

なお、実施例9でもフラックスを用いず製造した。

【0158】

実施例1と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する組成物であることを示した。

【0159】

図29に、254nmの紫外線励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図29から、焼成物が、波長542nm付近の緑色領域に主ピークを有する、複数の輝線状の発光を放つ蛍光体であることがわかる。

【0160】

以上の結果から、焼成物は $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Tb}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、紫外光で励起され、鋭い輝線状の緑色系の発光を放つ $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0161】

(実施例 10)

以下、本発明の実施例 10 として、 $\text{Mg}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{GeAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{MgY}_2\text{GeAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0162】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 塩基性炭酸マグネシウム ($(\text{MgCO}_3)_4:\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) : 4.80 g、純度 > 99.9%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07 g、純度 99.99%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%
- (4) 酸化ゲルマニウム (GeO_2) : 5.23 g、純度 99.995%
- (5) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度 99.99%

なお、実施例 10 でもフラックスを用いず製造した。

【0163】

実施例 1 と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する組成物であることを示した。参考のために、図 30 に、前記焼成物の X線回折パターンを示した。図 13 (b) との対比から、上記焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0164】

なお、図 30 には、異種化合物によると考えられる回折ピークも、わずかに認められるが、これは最適な焼成条件で焼成されていないためである。

【0165】

図 31 に、470 nm の青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを

示した。図31から、焼成物が、波長545nm付近に発光ピークを有する蛍光体であることがわかる。

【0166】

以上の結果から、焼成物は、ガーネット構造の結晶構造を有する、 $\text{Mg}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{GaAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄緑色系発光を放つ $\text{MgY}_2\text{GaAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0167】

(実施例11)

以下、本発明の実施例11として、 $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiGa}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{BaY}_2\text{SiGa}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0168】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸バリウム (BaCO_3) : 9.87g、純度99.95%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07g、純度99.99%
- (3) 酸化ガリウム (Ga_2O_3) : 18.74g、純度99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07g、純度99.9%
- (5) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34g、純度99.99%

なお、実施例11でもフラックスを用いず製造した。

【0169】

実施例1と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する組成物であることを示した。参考のために、図32(a)に、前記焼成物のX線回折パターンを示した。また、比較のために、図32(b)に、ガーネット構造を有する公知の $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 化合物のX線回折パターンを示した。図32(b)との対比から、上記焼成物が、ガーネット構造を有する、単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0170】

図33に、470nmの青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを

示した。470 nmの青色光励起下では発光強度は弱いものの、図33から、焼成物が、波長545 nm付近に発光ピークを有する蛍光体であることがわかる。

【0171】

以上の結果から、焼成物は、ガーネット構造の結晶構造を有する、 $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiGa}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄緑色系発光を放つ $\text{BaY}_2\text{SiGa}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0172】

(実施例12)

以下、本発明の実施例12として、 $\text{Mg}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiGaAl}_3\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{MgY}_2\text{SiGaAl}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0173】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 塩基性炭酸マグネシウム ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) : 4.80 g、純度>99.9%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07 g、純度99.99%
- (3) 酸化ガリウム (Ga_2O_3) : 4.69 g、純度99.99%
- (4) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 7.65 g、純度99.99%
- (5) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度99.9%
- (6) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34 g、純度99.99%

なお、実施例12でもフラックスを用いず製造した。

【0174】

実施例1と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する組成物であることを示した。参考のために、図34に、前記焼成物のX線回折パターンを示した。前記した図13(b)や図32(b)との対比から、上記焼成物が、ガーネット構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であるといえる。

【0175】

図35に、470nmの青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図35から、焼成物が、波長565nm付近に発光ピークを有する蛍光体であることがわかる。

【0176】

以上の結果から、焼成物は、ガーネット構造の結晶構造を有する、 $\text{Mg}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiGaAl}_3\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄色系発光を放つ $\text{MgY}_2\text{SiGaAl}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0177】

(実施例13)

以下、本発明の実施例13として、 $\text{Mg}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiIn}_{0.4}\text{Al}_{3.6}\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{MgY}_2\text{SiIn}_{0.4}\text{Al}_{3.6}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0178】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 塩基性炭酸マグネシウム ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) : 4.80g、純度>99.9%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.07g、純度99.99%
- (3) 酸化インジウム (In_2O_3) : 2.78g、純度99.99%
- (4) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 9.18g、純度99.99%
- (5) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07g、純度99.9%
- (6) 酸化セリウム (CeO_2) : 0.34g、純度99.99%

なお、実施例13でもフラックスを用いず製造した。

【0179】

実施例1と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ガーネットの結晶構造を有する組成物であることを示した。参考のために、図36に、前記焼成物のX線回折パターンを示した。前記した図13(b)との対比から、上記焼成物が、ガーネット構造を有する、ほぼ

単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0180】

図37に、470nmの青色光励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図37から、焼成物が、波長580nm付近に発光ピークを有する蛍光体であることがわかる。

【0181】

以上の結果から、焼成物は、ガーネット構造の結晶構造を有する、 $\text{Mg}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiIn}_{0.4}\text{Al}_{3.6}\text{O}_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄色系発光を放つ $\text{MgY}_2\text{SiIn}_{0.4}\text{Al}_{3.6}\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0182】

(実施例14)

以下、本発明の実施例14として、 $\text{BaY}_2\text{SiB}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物の製造方法と特性を説明する。

【0183】

無機酸化物原料として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸バリウム (BaCO_3) : 9.87g、純度99.95%
- (2) 酸化イットリウム (Y_2O_3) : 11.29g、純度99.99%
- (3) 硼酸 (H_3BO_3) : 12.37g、純度99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07g、純度99.9%

なお、実施例14でもフラックスを用いず製造した。

【0184】

焼成温度を1200℃とした以外は、実施例1と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、六方晶の結晶構造を有する YBO_3 化合物と同じ構造を有する組成物であることを示した。参考のために、図38(a)に、前記焼成物のX線回折パターンを、また、図38(b)には、1500℃の温度で合成した YBO_3 化合物のX線回折パターンを示した。図38(b)との対比から、上記焼成物が、 YBO_3 化合物と同じ結晶構造を有する、単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0185】

以上の結果から、焼成物は、 YBO_3 化合物と同じ結晶構造を有する、 $\text{BaY}_2\text{SiB}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物であることが確認できた。

【0186】

(実施例 15)

以下、本発明の実施例 15 として、 $\text{Sr}(\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiB}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $\text{SrGd}_2\text{SiB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0187】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸ストロンチウム (SrCO_3) : 7.38 g、純度 99.9%
- (2) 酸化ガドリウム (Gd_2O_3) : 17.76 g、純度 99.9%
- (3) 硼酸 (H_3BO_3) : 12.37 g、純度 99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%
- (5) 酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) : 0.35 g、純度 99.9%

なお、実施例 15 でもフラックスを用いず製造した。

【0188】

焼成温度を 1000℃とした以外は、実施例 1 と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、六方晶の結晶構造を有する GdBO_3 化合物と同じ構造を有する組成物であることを示した。参考のために、図 39 (a) に、前記焼成物の X線回折パターンを、また、図 39 (b) には、1500℃の温度で合成した GdBO_3 化合物の X線回折パターンを示した。図 39 (b) との対比から、上記焼成物が、 GdBO_3 化合物と同じ結晶構造を有する、単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0189】

図 40 に、254 nm の紫外線励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを示した。図 40 から、焼成物が、波長 592 nm、611 nm、626 nm 付近の橙色～赤色領域に複数の輝線状の発光を放つ蛍光体であることがわかる。

【0190】

以上の結果から、焼成物は、 $GdBO_3$ 化合物と同じ結晶構造を有する、 $Sr(Gd_{0.98}Eu_{0.02})_2SiB_4O_{12}$ 無機酸化物であり、紫外光で励起され、鋭い輝線状の赤色系の発光を放つ $SrGd_2SiB_4O_{12}:Eu^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0191】

(実施例 16)

以下、本発明の実施例 16 として、 $Sr(Gd_{0.98}Eu_{0.02})_2SiAl_4O_{12}$ 無機酸化物、すなわち、 $SrGd_2SiAl_4O_{12}:Eu^{3+}$ 蛍光体の製造方法と特性を説明する。

【0192】

蛍光体原料（無機酸化物原料）として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。

- (1) 炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$) : 7.38 g、純度 99.9%
- (2) 酸化ガドリウム (Gd_2O_3) : 17.76 g、純度 99.9%
- (3) 酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 10.20 g、純度 99.99%
- (4) 二酸化シリコン (SiO_2) : 3.07 g、純度 99.9%
- (5) 酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) : 0.35 g、純度 99.9%

なお、実施例 16 でもフラックスを用いず製造した。

【0193】

実施例 1 と同様の手法および条件で焼成物を得た。X線回折による結晶構成物の評価結果は、焼成物が、ペロブスカイト構造を有する $GdAlO_3$ 化合物と同じ結晶構造を有する組成物であることを示した。参考のために、図 41 (a) に、前記焼成物の X線回折パターンを、また、図 41 (b) には、1500℃の温度で合成した $GdAlO_3$ 化合物の X線回折パターンを示した。図 41 (b) との対比から、上記焼成物が、 $GdAlO_3$ 化合物と同じペロブスカイト構造を有する、単一結晶相の組成物であることがわかる。

【0194】

図 42 に、254 nm の紫外線励起下で測定した、焼成物の発光スペクトルを

示した。図42から、焼成物が、波長592nm、597nm、615nm、626nm、694nm付近の橙色～赤色～赤外領域に複数の輝線状の発光を放つ蛍光体であることがわかる。

【0195】

以上の結果から、焼成物はGdAlO₃化合物と同じペロブスカイト構造を有するSr(Gd_{0.98}Eu_{0.02})₂SiAl₄O₁₂無機酸化物であり、紫外光で励起され、鋭い輝線状の赤色系の発光を放つSrGd₂SiAl₄O₁₂:Eu³⁺蛍光体でもあることが確認できた。

【0196】

(実施例17)

以下、本発明の実施例17として、(1-x)Ba(Y_{0.98}Ce_{0.02})₂SiAl₄O₁₂・x(Y_{0.98}Ce_{0.02})₃Al₅O₁₂無機酸化物、すなわち、(1-x)BaY₂SiAl₄O₁₂・xY₃Al₅O₁₂:Ce³⁺蛍光体の製造方法と特性を説明する。上記xの数値を、各々、0.0、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、0.95、0.98、1.0と変えた9種類のサンプルを作製し、評価した場合を説明する。

【0197】

蛍光体原料(無機酸化物原料)として、以下の各々の無機化合物粉末を用いた。なお、各xの数値の場合の秤量重量割合は、表2の通りである。

- (1) 炭酸バリウム(BaCO₃): 純度99.95%
- (2) 酸化イットリウム(Y₂O₃): 純度99.99%
- (3) 酸化アルミニウム(Al₂O₃): 純度99.99%
- (4) 二酸化シリコン(SiO₂): 純度99.9%
- (5) 酸化セリウム(CeO₂): 純度99.99%

【0198】

【表 2】

	x								
	0. 0	0. 1	0. 3	0. 5	0. 7	0. 9	0.95	0.98	1. 0
BaCO ₃	9.87g	8.88g	6.91g	4.93g	2.96g	0.99g	0.49g	0.20g	0.00g
Y ₂ O ₃	11.07g	11.62g	12.72g	13.83g	14.94g	16.04g	16.32g	16.49g	16.60g
Al ₂ O ₃	10.20g	10.46g	10.97g	11.48g	11.99g	12.50g	12.62g	12.70g	12.75g
SiO ₂	3.07g	2.76g	2.15g	1.53g	0.92g	0.31g	0.15g	0.06g	0.00g
CeO ₂	0.34g	0.36g	0.40g	0.43g	0.47g	0.50g	0.51g	0.52g	0.52g

【0 1 9 9】

なお、 $x = 0$ の時は実施例 1 と同じ $\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 無機酸化物、 $x = 1$ の時は、公知の $(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 無機酸化物になる。実施例 17 でもフラックスを用いず製造した。自動乳鉢を用いて、上記各蛍光体原料を十分混合した後、混合原料を焼成容器に仕込み、以下の焼成条件で焼成した。

【0 2 0 0】

焼成雰囲気：大気中

焼成時間：2 時間

なお、単一結晶相の無機酸化物を得ることのできる最適合成条件は x の値によって異なり、 x の数値が増すにつれて高い焼成温度を要した。このため、 x が異なる各サンプルの焼成温度については、各々、表 3 に示す温度を選択した。

【0 2 0 1】

【表 3】

x	焼成温度 (℃)
0. 0	1 5 0 0
0. 1	1 5 2 0
0. 3	1 5 6 0
0. 5	1 6 0 0
0. 7	1 6 4 0
0. 9	1 6 8 0
0. 9 5	1 6 9 0
0. 9 8	1 6 9 0
1. 0	1 7 0 0

【0 2 0 2】

作業の簡略化のため、焼成後の後処理（解砕／分級／洗浄など）は省略した。

【0 2 0 3】

X線回折による結晶構成物の評価結果は、 x の値に関わらず、焼成物が、ガーネット構造の結晶構造を有する、ほぼ単一結晶相の組成物であることを示した。参考のために、図43～図48に、 x が、0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0の場合の、焼成物のX線回折パターンを示した。 x が0.95および0.98の場合の焼成物のX線回折パターンについては省略したが、いずれも図47または図48に類似するものであった。なお、 x が0の場合については、すでに、実施例1（図13（a））で示した通りである。

【0204】

上記焼成物の回折パターンは、図48または図13（b）に示す $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 蛍光体の回折パターンと同じであり、 x の値に関わらず、全ての前記焼成物が、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 蛍光体と同じ、ガーネット構造を有する、単一結晶相の組成物であることを示している。

【0205】

なお、ICP発光分光分析による組成の評価結果は、上記焼成物が仕込み組成と同じ組成を有する組成物であることを示した。

【0206】

図49～図54に、470nmの青色光励起下で測定した、 x が0.1、0.3、0.5、0.7、0.9、1.0の場合の焼成物の発光スペクトルを示した。 x が0.95および0.98の場合の焼成物の発光スペクトルについては省略したが、いずれも図53または図54に類似するものであった。

【0207】

図49～図54から、 x の値に関わらず、全ての焼成物が、波長540～550nm付近に発光ピークを有する黄緑色系の発光を放つ蛍光体であることがわかる。

【0208】

以上の結果から、 $0 < x \leq 0.98$ の焼成物は、全て、実施例1で説明した $x = 0$ の場合や、公知材料である $x = 1$ の場合と同様のガーネット構造の結晶構造を有する、 $(1-x)Ba(Y_{0.98}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12} \cdot x(Y_{0.98}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$ 無機酸化物であり、青色系光で励起され黄色系発光成分を含む

黄緑色発光を放つ $(1-x) \text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12} \cdot x \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体でもあることが確認できた。

【0209】

図55には、 $(1-x) \text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12} \cdot x (\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 無機酸化物の一例として、 x が 0.7 のサンプル（すなわち、 $0.3 \text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12} \cdot 0.7 (\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 無機酸化物）の、励起波長範囲 250～550 nm の励起スペクトル（モニターした発光波長：540 nm）を示した。比較のため、図57中には、リファレンスとしての $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体の励起スペクトルも示した。

【0210】

なお、上記リファレンスとしての $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体は、 $(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の化学式で表される無機酸化物であり、以下の製造条件で作製したものである。

（1）蛍光体原料

酸化イットリウム (Y_2O_3) : 16.60 g、純度 99.99%

酸化アルミニウム (Al_2O_3) : 12.75 g、純度 99.99%

酸化セリウム (CeO_2) : 0.62 g、純度 99.99%

（2）フラックス：

弗化バリウム (BaF_2) : 0.088 g、純度 99.9%

（ $(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 無機酸化物 1 モルに対して 0.01 モル（1 モル%相当量）となる割合）

（3）焼成条件：

焼成温度：1550℃

焼成雰囲気：窒素水素混合ガス（95体積%窒素+5体積%水素）雰囲気中

焼成時間：2時間

図55から、 $x = 0.7$ のサンプルが、リファレンスとしての $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 蛍光体と実質的に同じ励起スペクトルを有し、波長 405 nm 以上 515 nm 以下の青色光で励起され得る蛍光体であることがわかる。また、410～510 nm、特に 440～480 nm の青色光励起条件下で、リファレンスとして

の $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体と同等の強い強度の発光を放つこともわかる。このようにして、本発明の実施例 17 の蛍光体は、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体と同様の励起特性を有するだけでなく、前記 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体に匹敵する発光性能をも有することを実証できた。

【0211】

以上の結果を総括し、 $(1-x)BaY_2SiAl_4O_{12} \cdot xY_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体は、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 蛍光体に匹敵する発光性能を有する蛍光体になり得ることが確認できた。

【0212】

なお、実施例 17 では、 $(1-x)Ba(Y_{0.98}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12} \cdot x(Y_{0.98}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$ 無機酸化物の場合のみ説明したが、 $(1-x)Mg(Y_{0.98}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12} \cdot x(Y_{0.98}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$ 無機酸化物や、 $(1-x)Sr(Y_{0.98}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12} \cdot x(Y_{0.98}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$ 無機酸化物や、 $(1-x)Ba(Y_{0.88}Gd_{0.1}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12} \cdot x(Y_{0.88}Gd_{0.1}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$ 無機酸化物などの場合でも同様の結果が得られ、 x の値に関わらず、ガーネットの結晶構造を有し、青色光によって励起され、黄色系の発光を放つ蛍光体になった。

【0213】

なお、実施例 17 の蛍光体についても、実施例 6 で説明したような、 Pr^{3+} の共添加効果、すなわち、610nm 付近の赤色領域に輝線状の発光が付加されて認められ、赤色発光成分の多い蛍光体になる効果が認められることはいうまでもない。

【0214】

また、実施例では、発明の概要を把握する目的で、上記 L_n に対する Ce 、 Eu 、 Tb の置換量については、一定の 2 原子% 相当量とした場合を説明したが、これ以外の置換量の場合でも、程度の差はあれ、同様の作用効果が認められる。

【0215】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、前記 $ML_n2QR_4O_{12}$ の化学式、また

は、前記 $(1-x)MLn_2QR_4O_{12} \cdot xLn_3R_5O_{12}$ の一般式で表される新規な無機酸化物を提供でき、前記新規な無機酸化物を蛍光体母体または蛍光体自体とした全く新規な蛍光体、特に、従来の YAG:Ce 系蛍光体と類似の特性を有する高効率の青色光励起黄色発光蛍光体を提供することができる。同時に、従来の YAG:Ce 系蛍光体を用いて構成した発光装置、特に白色系発光を放つ発光装置と同等の、高出力の白色系光を放つ発光装置を提供することもでき、その実用的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

- 【図 1】 本発明の一実施形態における半導体発光素子の断面図。
- 【図 2】 本発明の別の実施形態における半導体発光素子の断面図。
- 【図 3】 本発明の別の実施形態における半導体発光素子の断面図。
- 【図 4】 本発明の一実施形態における照明／表示装置の構成概略図。
- 【図 5】 本発明の別の実施形態における照明／表示装置の構成概略図。
- 【図 6】 本発明の一実施形態における照明装置を示す斜視図。
- 【図 7】 本発明の別の実施形態における照明装置を示す斜視図。
- 【図 8】 本発明の別の実施形態における照明装置を示す斜視図。
- 【図 9】 (a) は本発明の別の実施形態における照明装置の側面図、(b) は同底面図。
- 【図 10】 本発明の別の実施形態における照明装置を示す部分断面図。
- 【図 11】 本発明の別の実施形態における表示装置を示す斜視図。
- 【図 12】 本発明の別の実施形態における表示装置を示す斜視図。
- 【図 13】 (a) は本発明の実施例 1 の蛍光体 $[Ba(Y_{0.98}Ce_{0.02})_2SiAl_4O_{12}]$ の X 線回折パターン、(b) は同、蛍光体 $[(Y_{0.98}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}]$ の X 線回折パターン。
- 【図 14】 本発明の実施例 1 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 15】 本発明の実施例 1 の蛍光体の励起スペクトル。
- 【図 16】 本発明の実施例 2 の蛍光体の X 線回折パターン。
- 【図 17】 本発明の実施例 2 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 18】 本発明の実施例 3 の蛍光体の X 線回折パターン。

【図 19】 本発明の実施例 3 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 20】 本発明の実施例 4 の蛍光体の X 線回折パターン。

【図 21】 本発明の実施例 4 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 22】 本発明の実施例 4 の蛍光体の励起スペクトル。

【図 23】 本発明の実施例 5 の蛍光体の X 線回折パターン。

【図 24】 本発明の実施例 5 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 25】 (a) は本発明の実施例 6 の蛍光体 $[\text{Ba}(\text{Y}_{0.979}\text{Ce}_{0.02}\text{Pr}_{0.001})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}]$ の発光スペクトル、(b) は同、蛍光体 $[\text{Ba}(\text{Y}_{0.977}\text{Ce}_{0.02}\text{Pr}_{0.003})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}]$ の発光スペクトル。

【図 26】 本発明の実施例 7 の蛍光体の X 線回折パターン。

【図 27】 本発明の実施例 7 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 28】 本発明の実施例 8 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 29】 本発明の実施例 9 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 30】 本発明の実施例 10 の蛍光体の X 線回折パターン。

【図 31】 本発明の実施例 10 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 32】 (a) は本発明の実施例 11 の蛍光体 $[\text{Ba}(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_2\text{SiGa}_4\text{O}_{12}]$ の X 線回折パターン、(b) は同、蛍光体 $[\text{Y}_{0.98}\text{Ga}_5\text{O}_{12}]$ の X 線回折パターン。

【図 33】 本発明の実施例 11 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 34】 本発明の実施例 12 の蛍光体の X 線回折パターン。

【図 35】 本発明の実施例 12 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 36】 本発明の実施例 13 の蛍光体の X 線回折パターン。

【図 37】 本発明の実施例 13 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 38】 (a) は本発明の実施例 14 の無機酸化物 $[\text{BaY}_2\text{SiB}_4\text{O}_{12}]$ の X 線回折パターン、(b) は同、無機酸化物 $[\text{YB}_3\text{O}_3]$ の X 線回折パターン。

【図 39】 (a) は本発明の実施例 15 の蛍光体 $[\text{Sr}(\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiB}_4\text{O}_{12}]$ の X 線回折パターン、(b) は同、蛍光体 $[\text{GdB}_3\text{O}_3]$ の X 線回折パターン。

【図 40】 本発明の実施例 15 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 41】 (a) は本発明の実施例 16 の蛍光体 $[\text{Sr}(\text{Gd}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}]$ の X 線回折パターン、(b) は同、蛍光体 $[\text{GdAl}_3]$ の X 線回折パターン。

- 【図 4 2】 本発明の実施例 1 6 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 4 3】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の X 線回折パターン。
- 【図 4 4】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の X 線回折パターン。
- 【図 4 5】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の X 線回折パターン。
- 【図 4 6】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の X 線回折パターン。
- 【図 4 7】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の X 線回折パターン。
- 【図 4 8】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の X 線回折パターン。
- 【図 4 9】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 5 0】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 5 1】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 5 2】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 5 3】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 5 4】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の発光スペクトル。
- 【図 5 5】 本発明の実施例 1 7 の蛍光体の励起スペクトル。

【符号の説明】

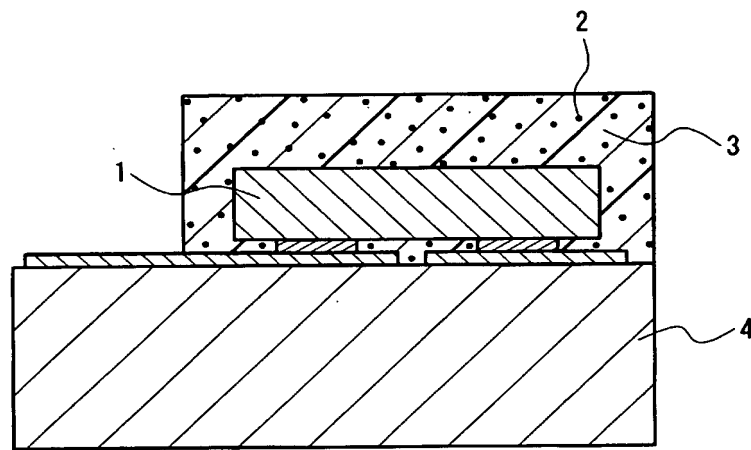
- 1 発光素子
- 2 本発明の蛍光体
- 3 蛍光体層
- 4 サブマウント素子
- 5 リードフレーム
- 6 カップ
- 7 封止樹脂
- 8 筐体
- 9 本発明の半導体発光素子
- 1 0 出力光
- 1 1 発光部
- 1 2 照明モジュール
- 1 3 スイッチ
- 1 4 口金

1 5 反射板

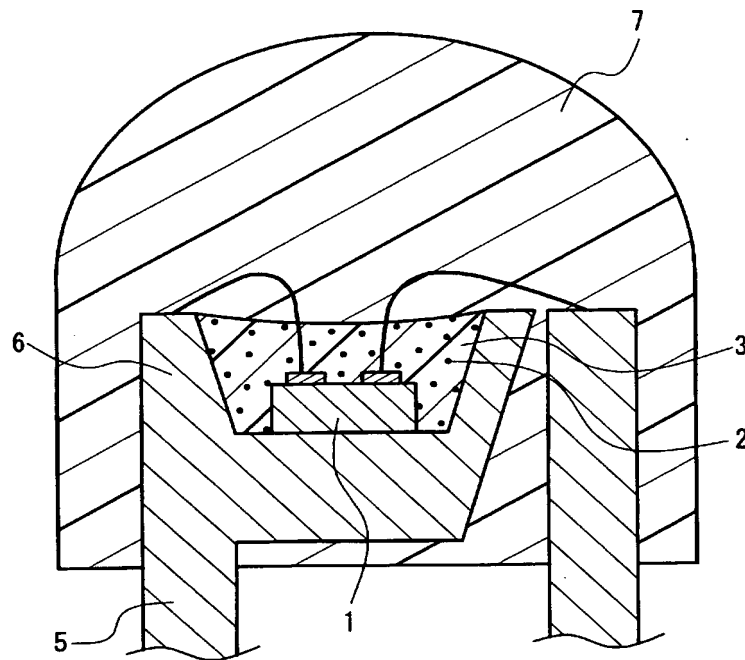
1 6 透光性バルブ

【書類名】 図面

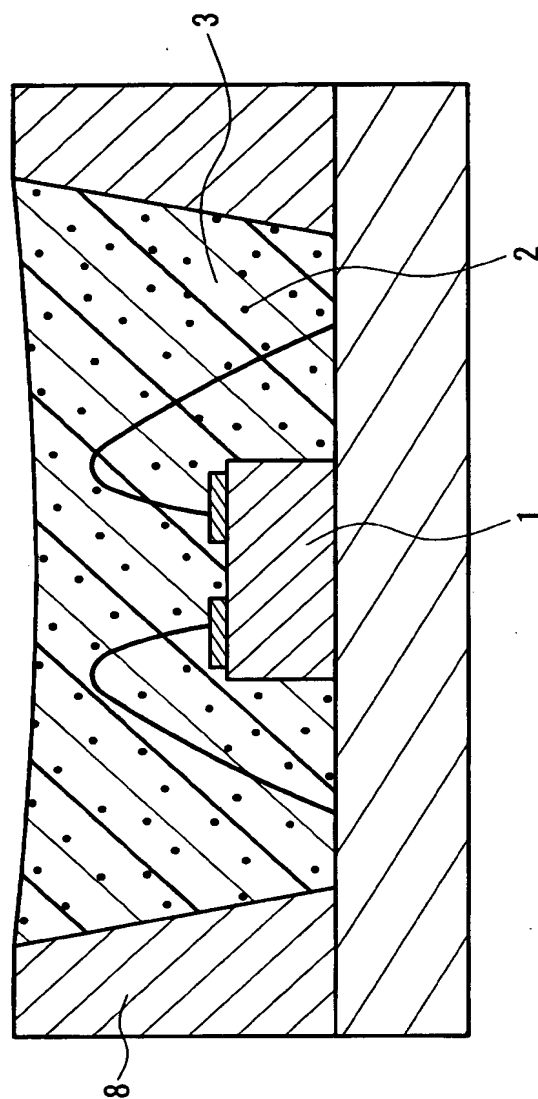
【図 1】



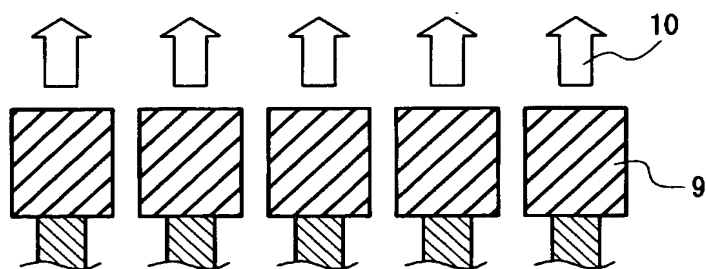
【図 2】



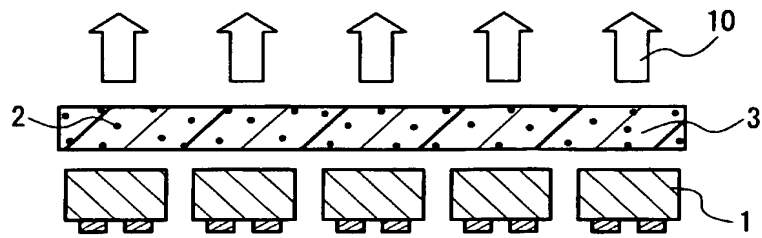
【図 3】



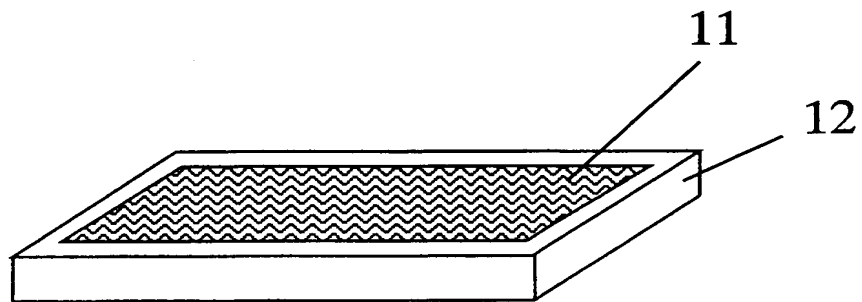
【図 4】



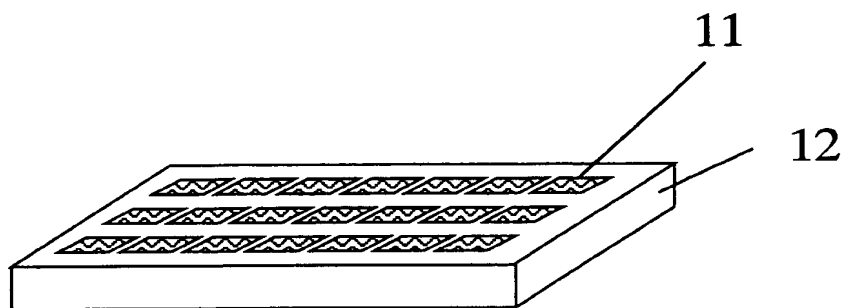
【図 5】



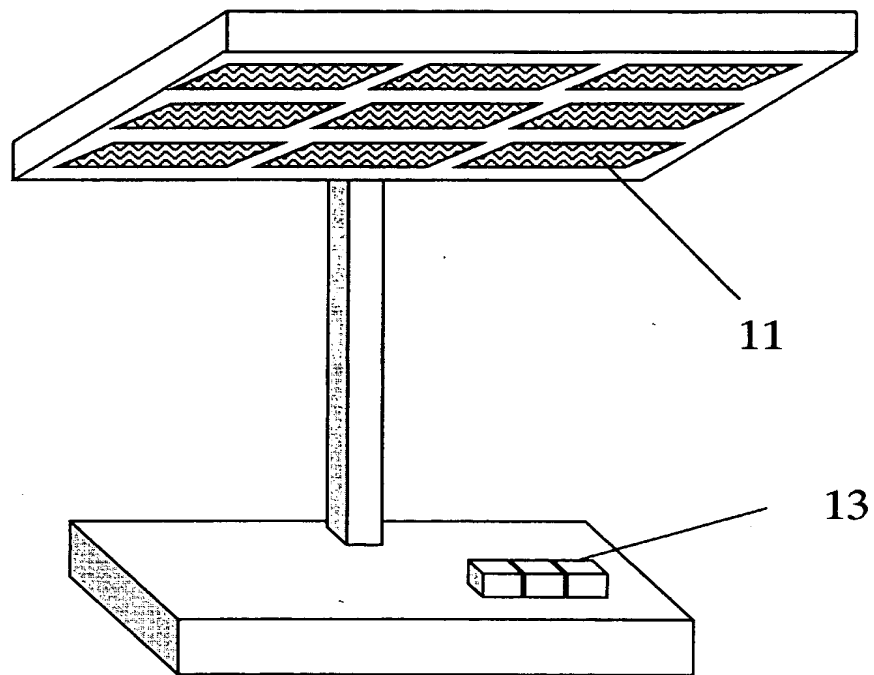
【図 6】



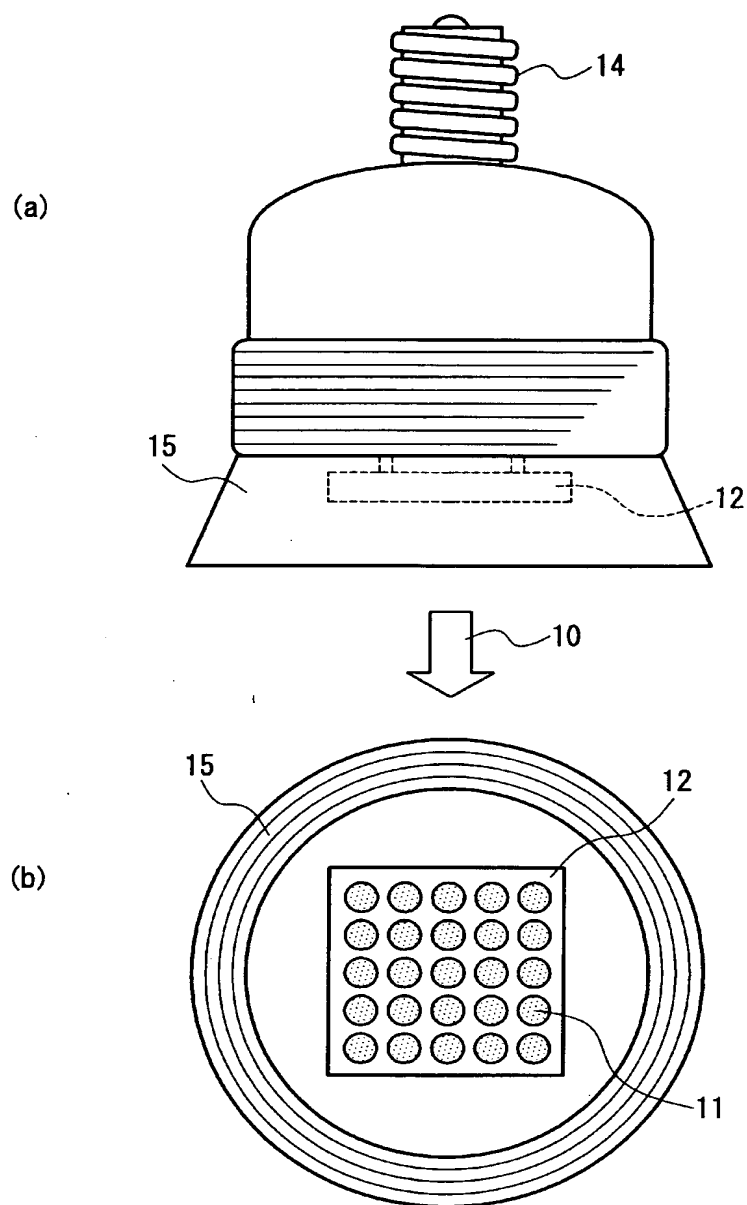
【図 7】



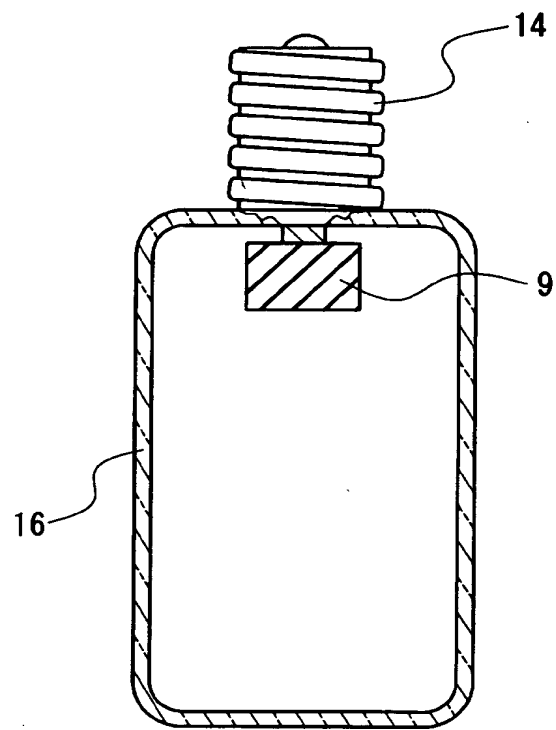
【図 8】



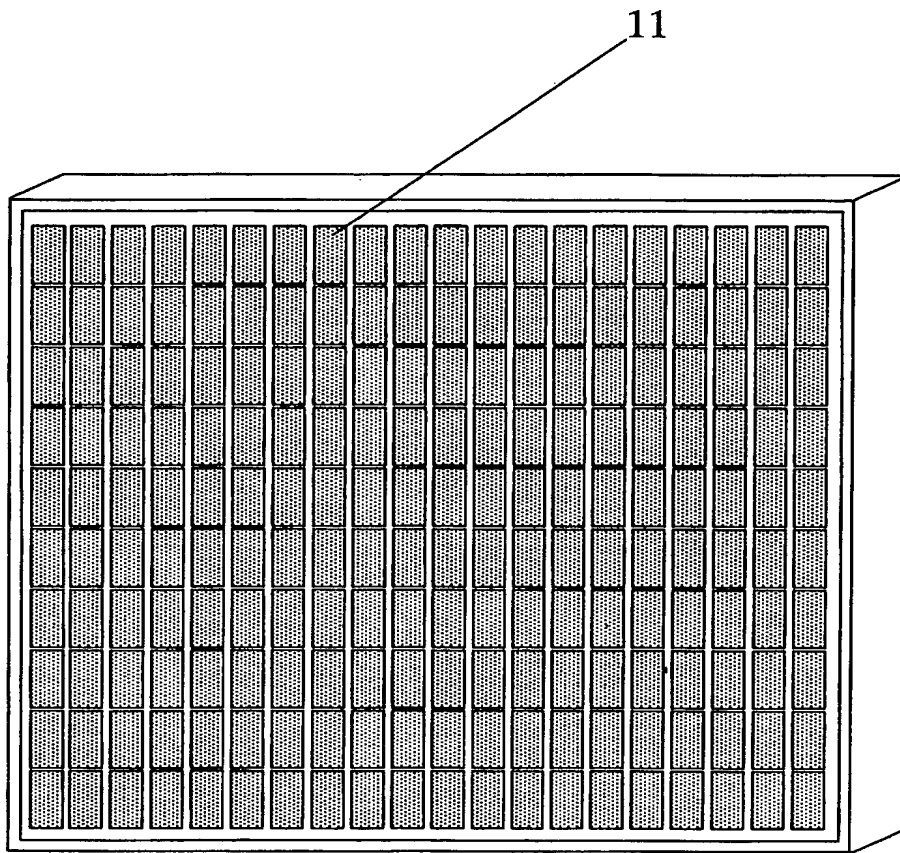
【図 9】



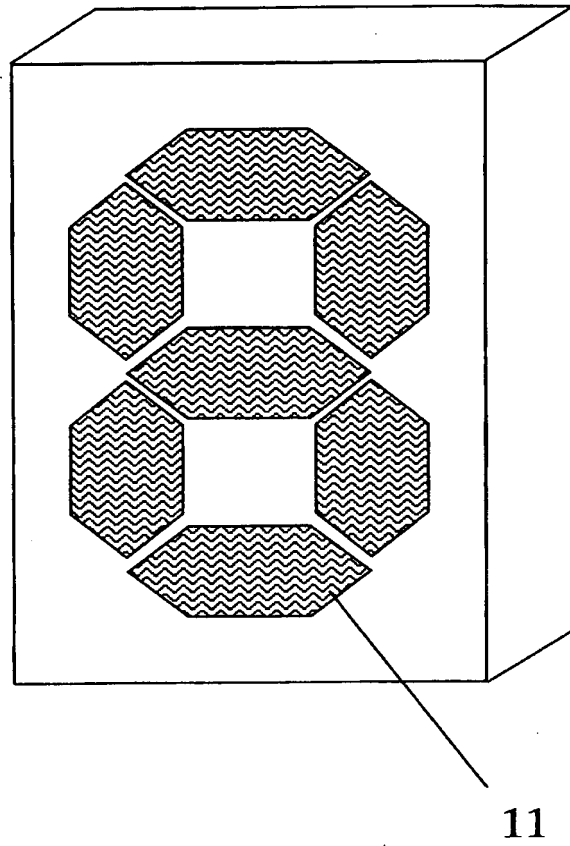
【図 10】



【図 11】

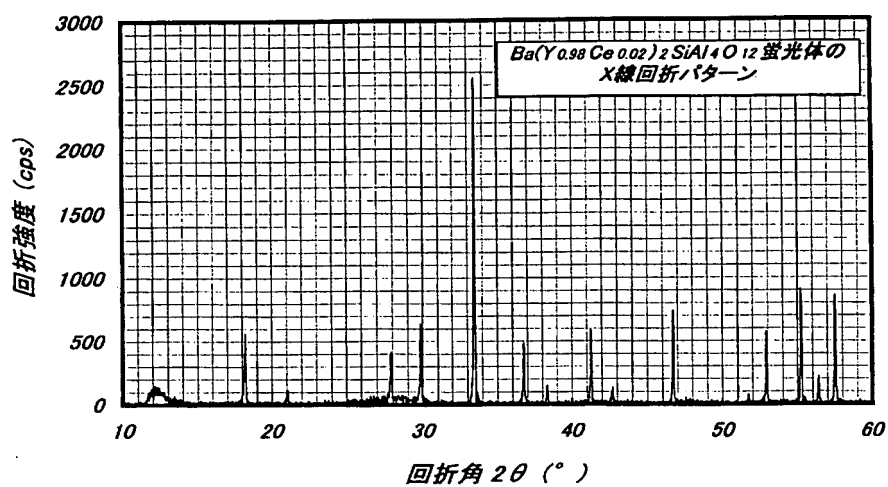


【図 12】

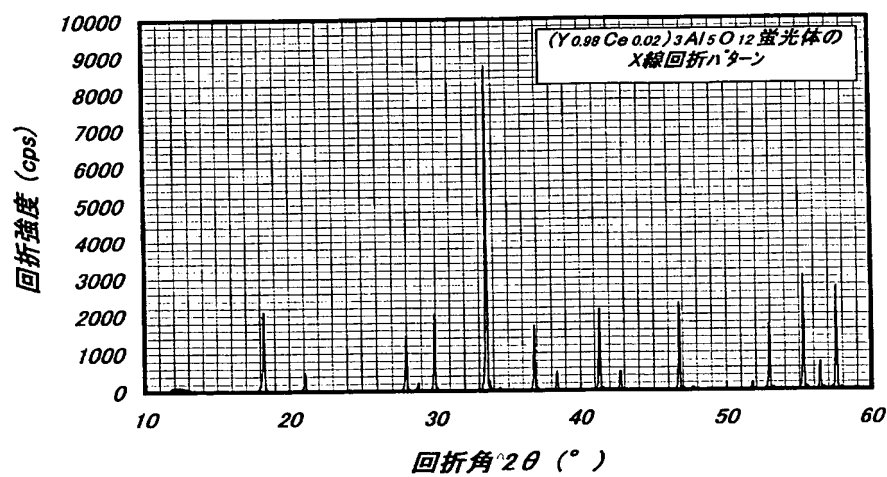


【図 13】

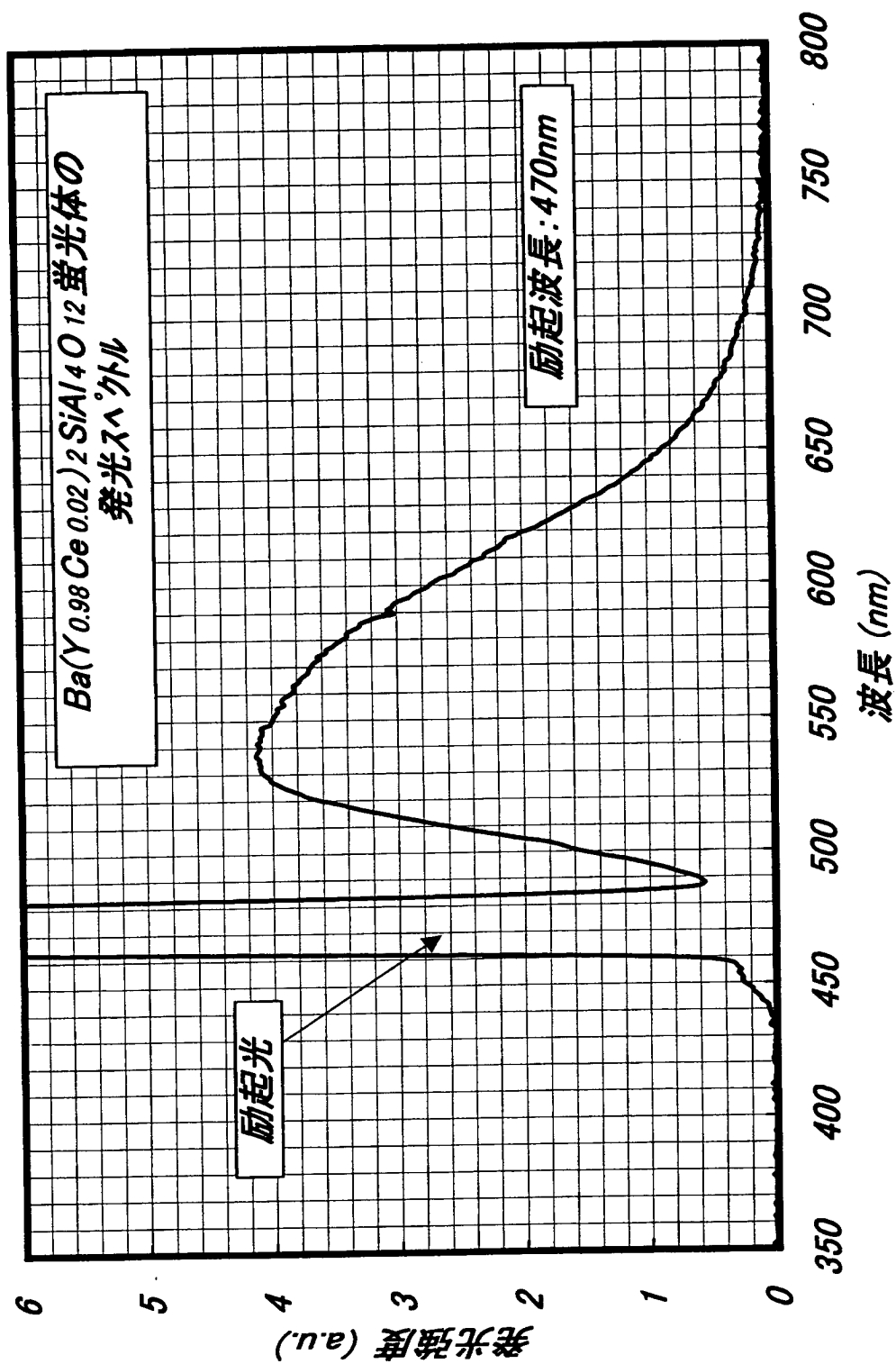
(a)



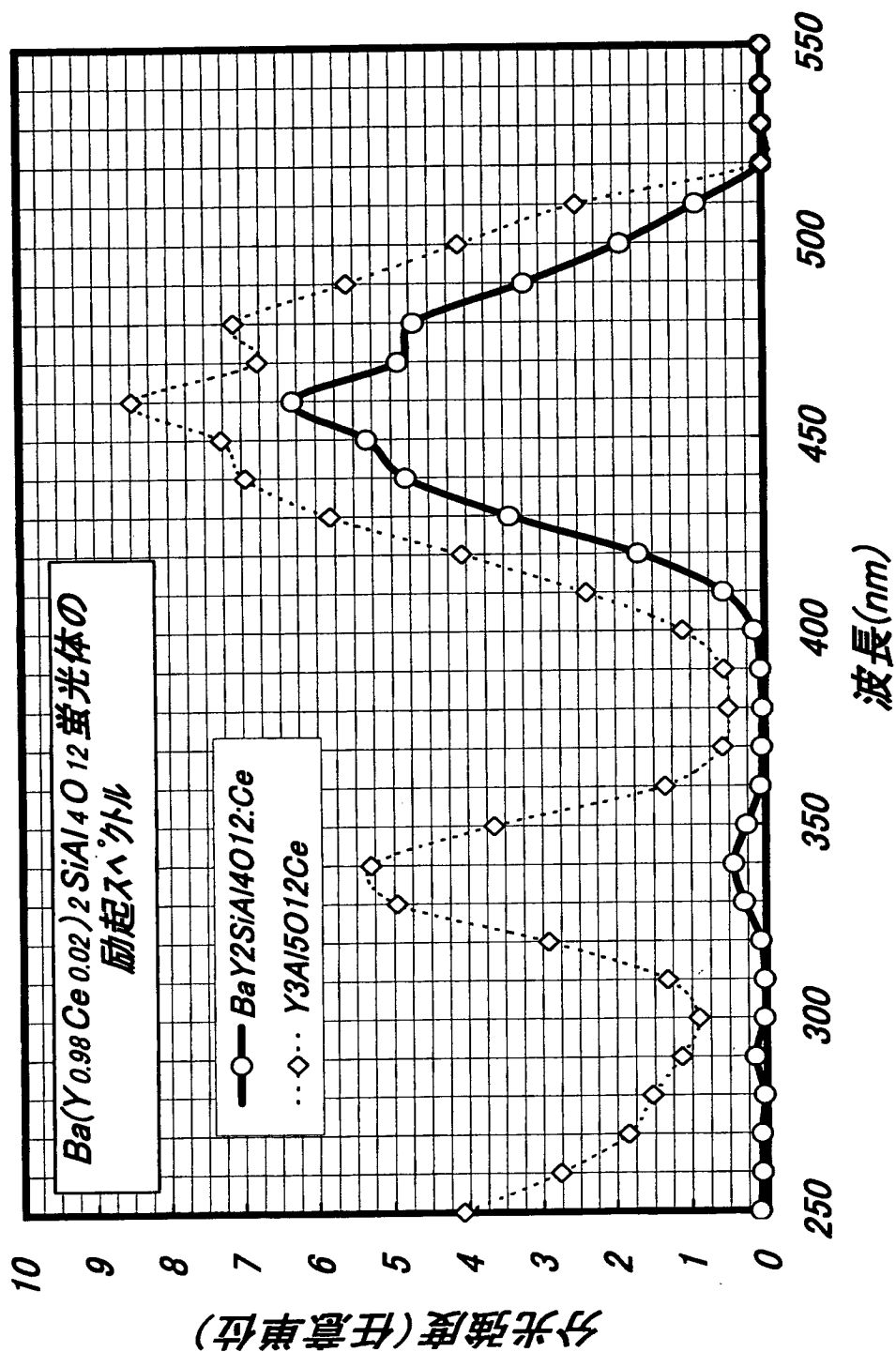
(b)



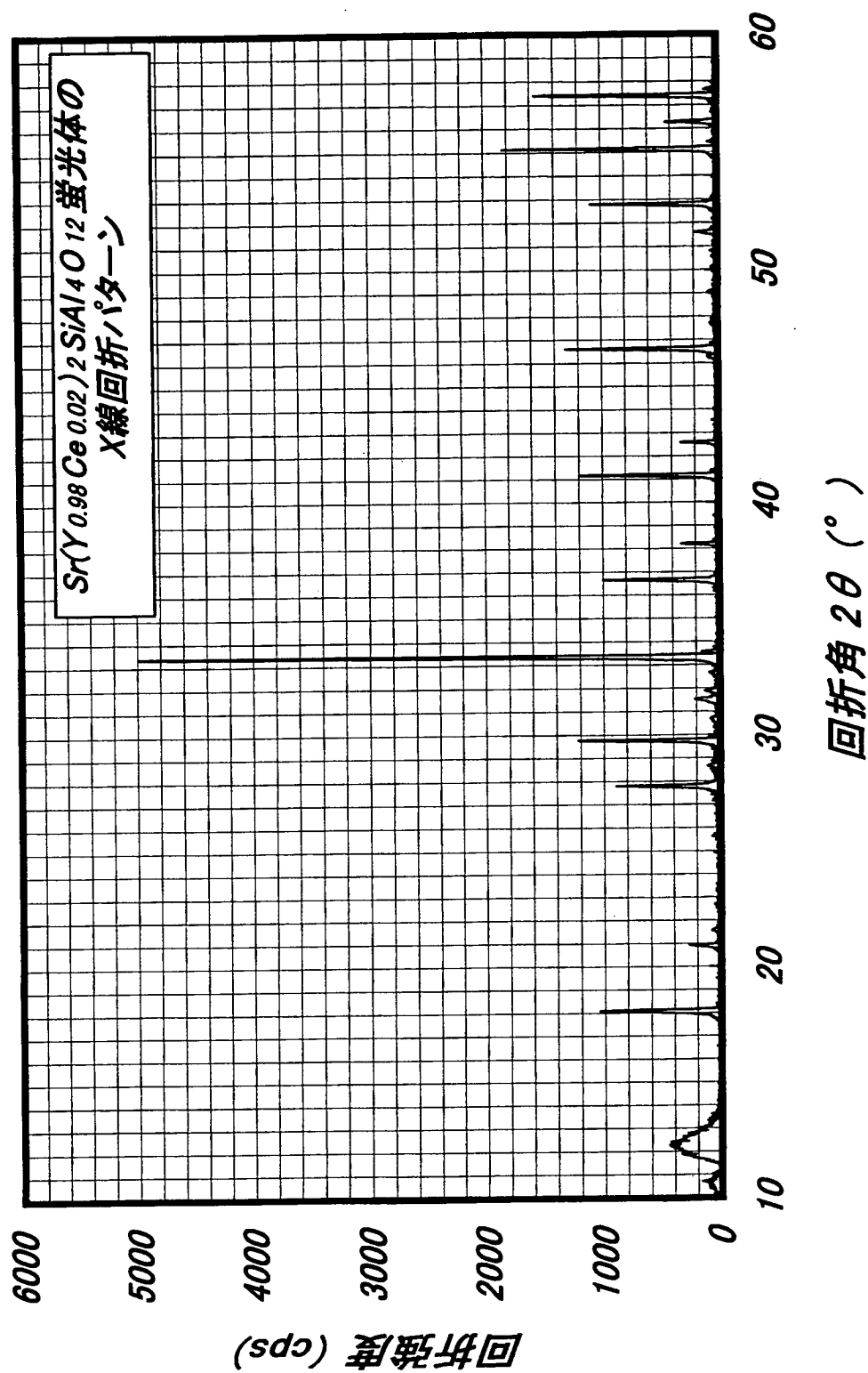
【図 14】



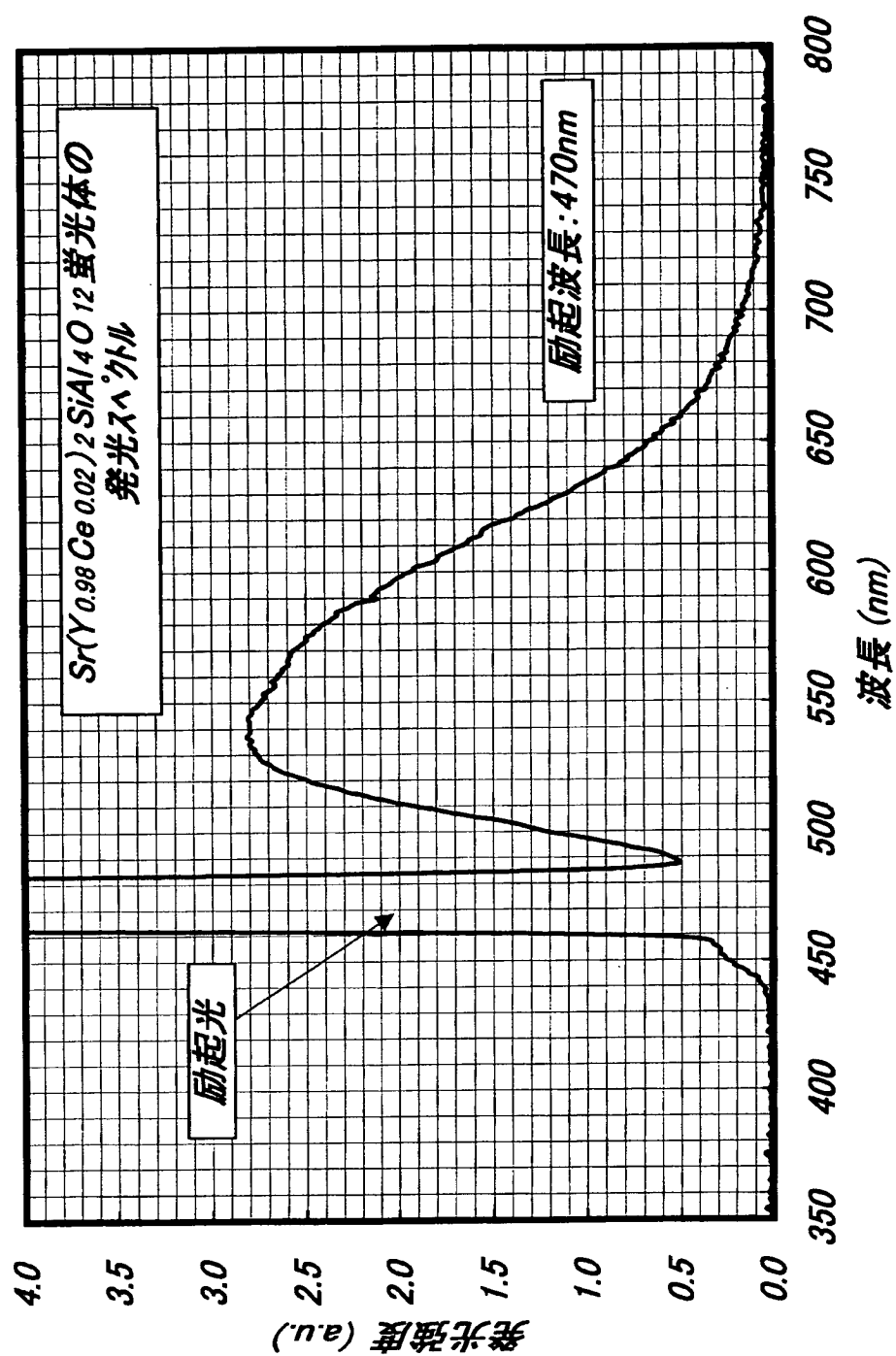
【図 15】



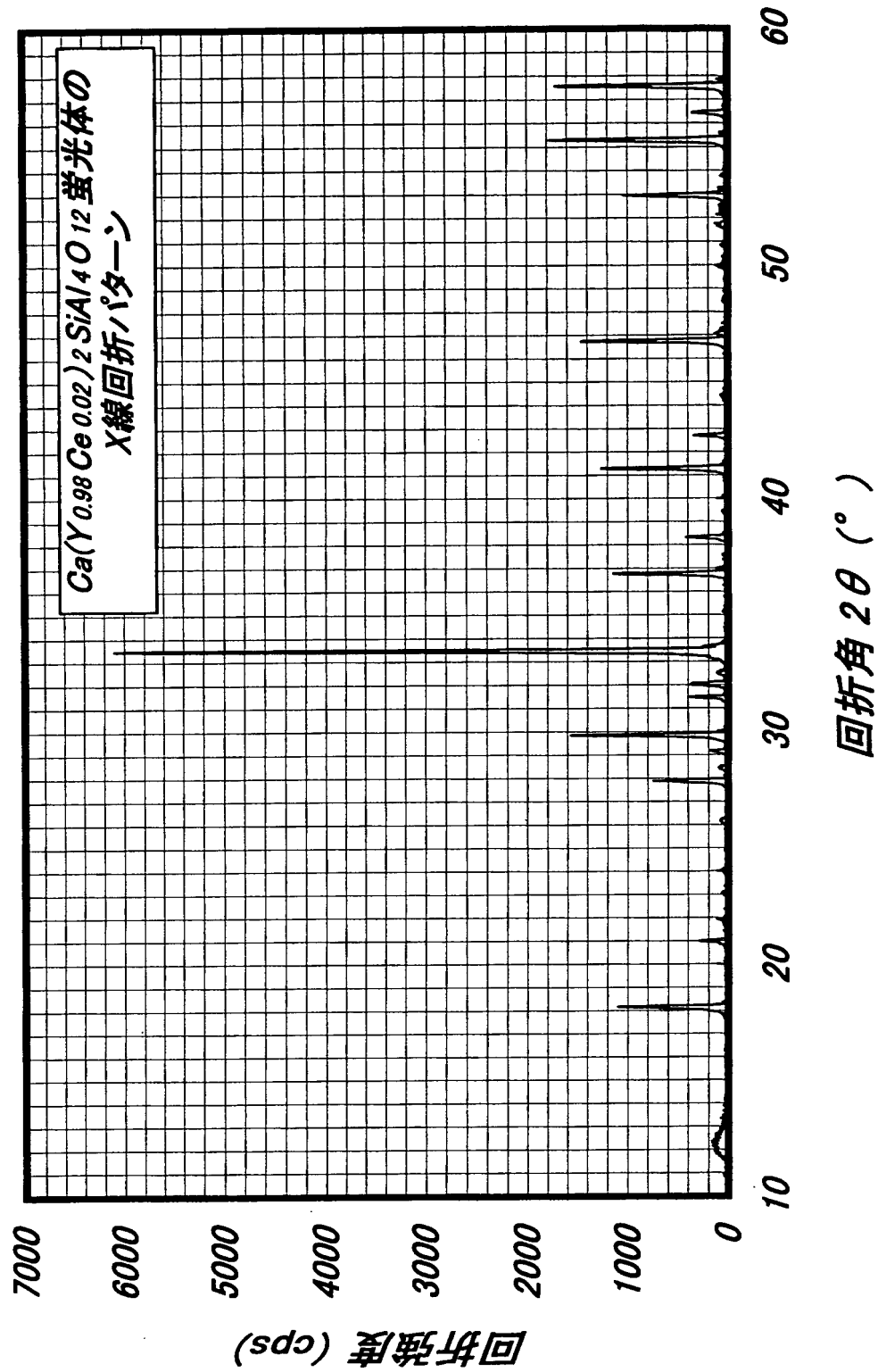
【図 16】



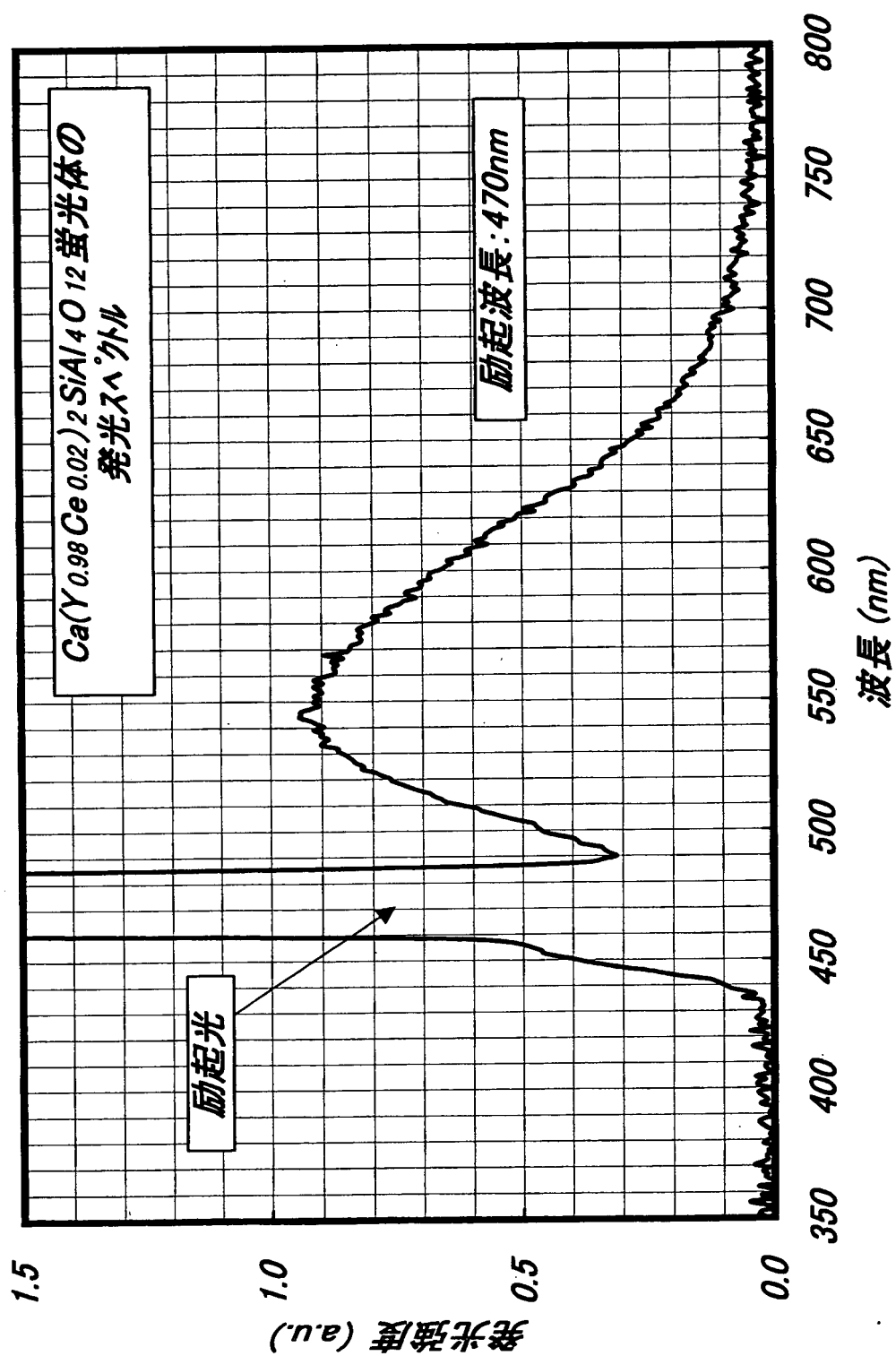
【図 17】



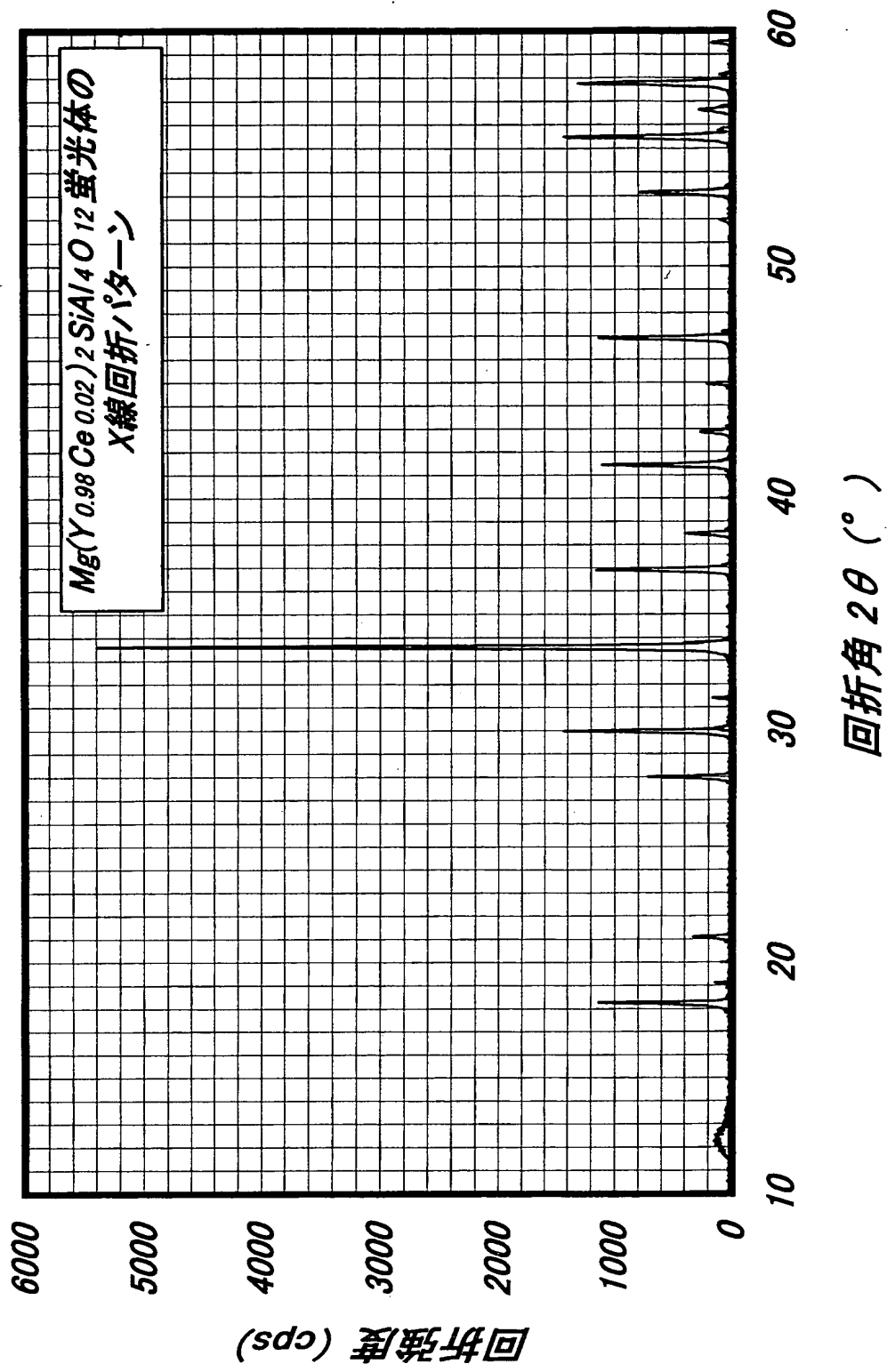
【図 18】



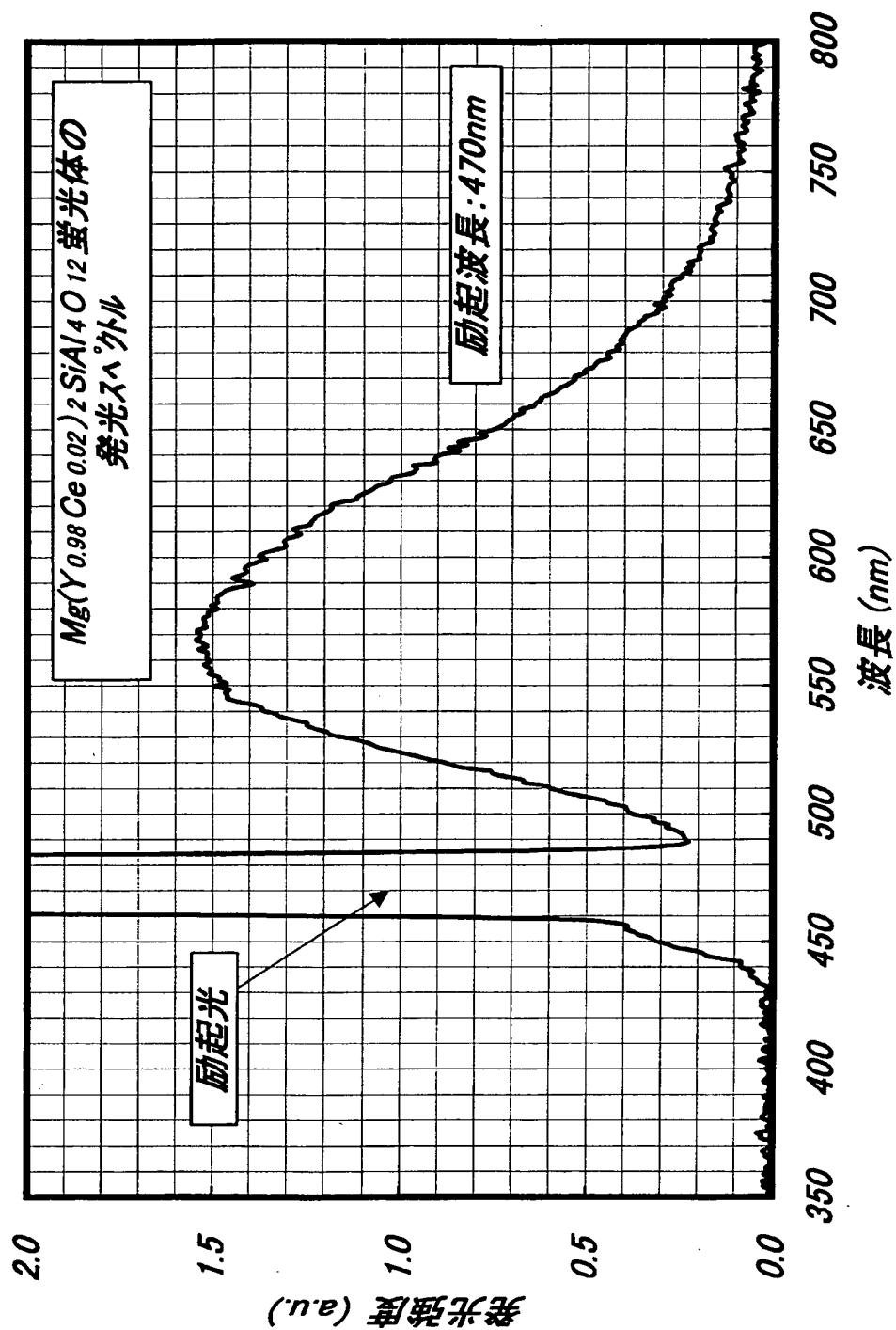
【図 19】



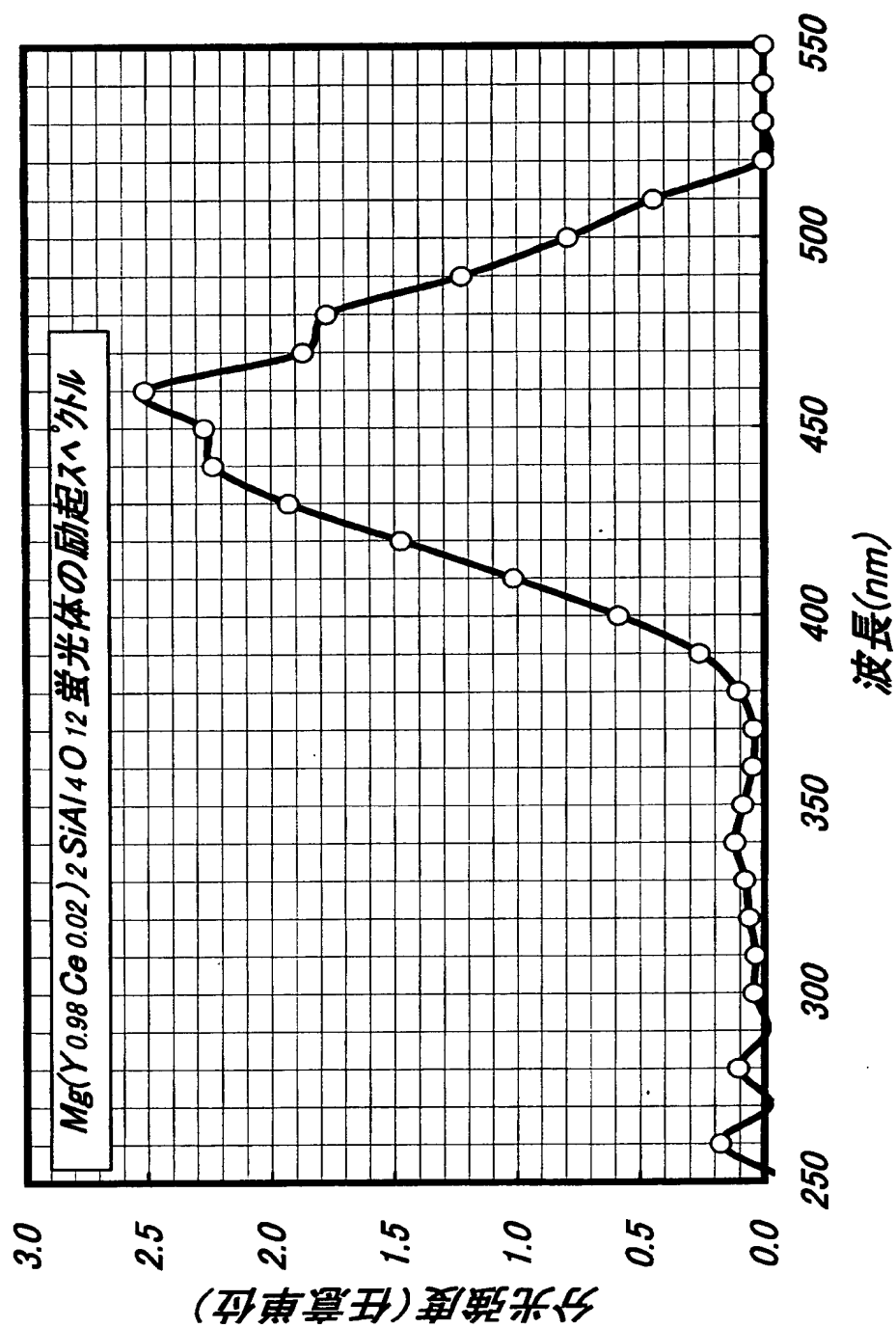
【図 20】



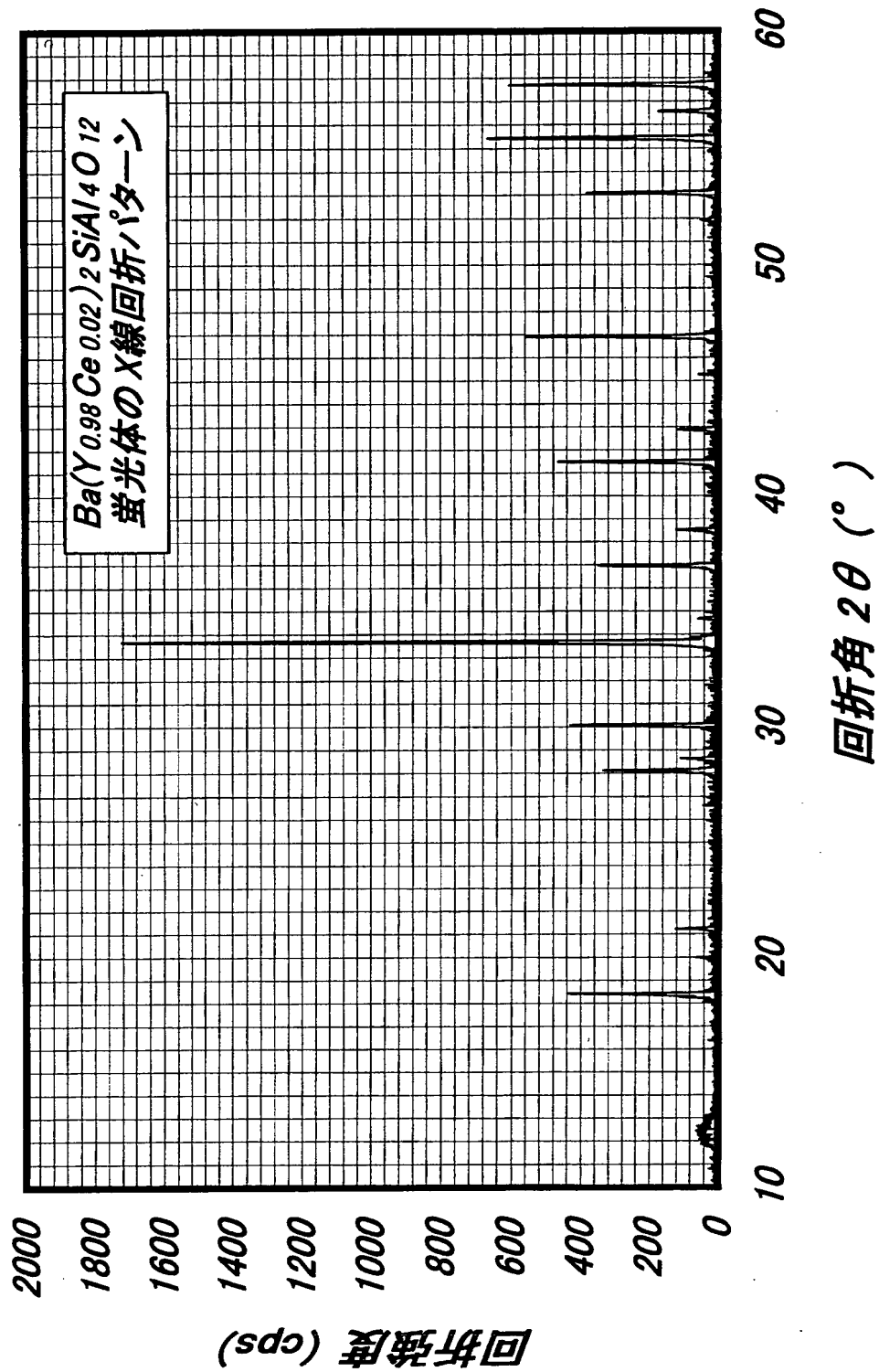
【図 21】



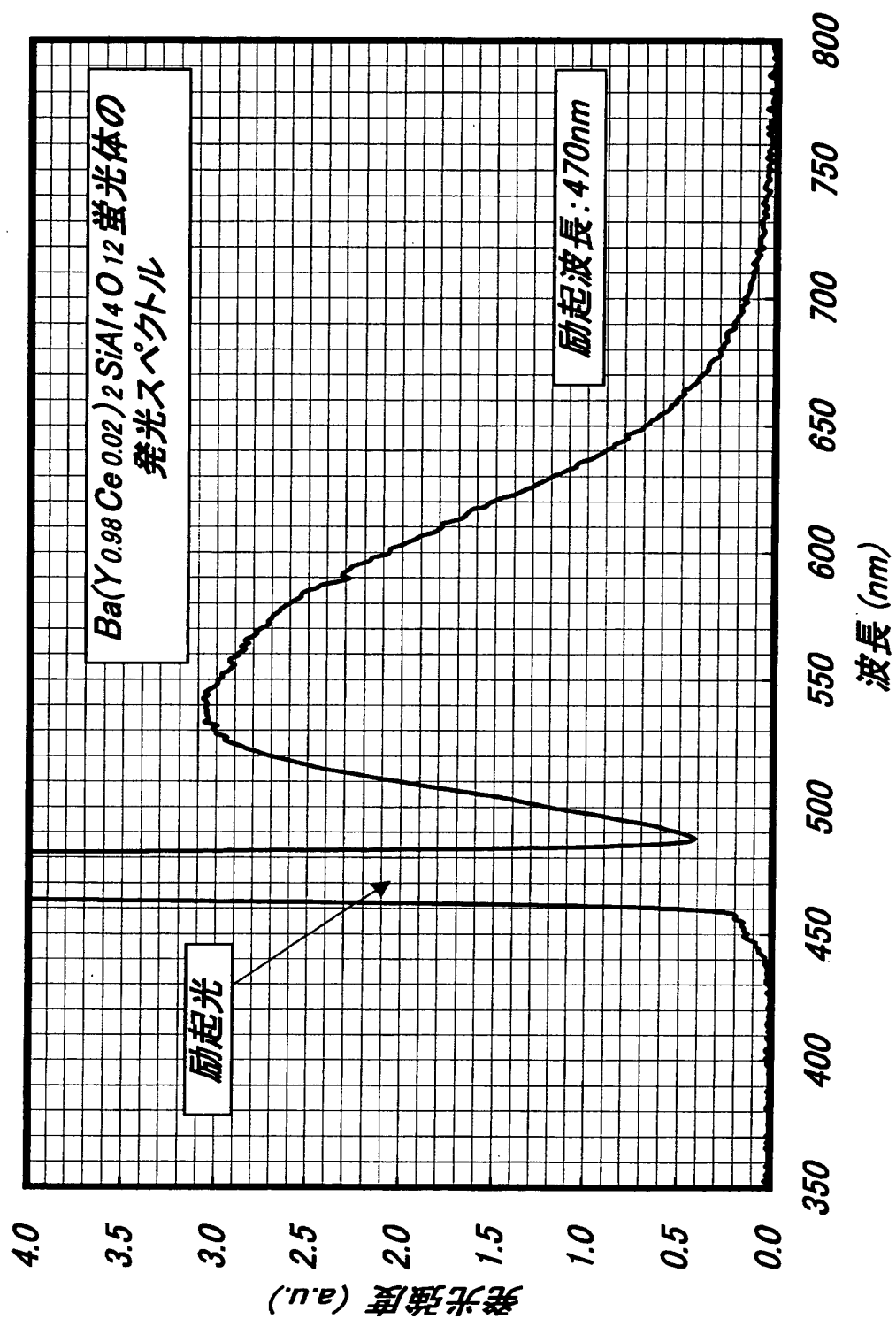
【図 22】



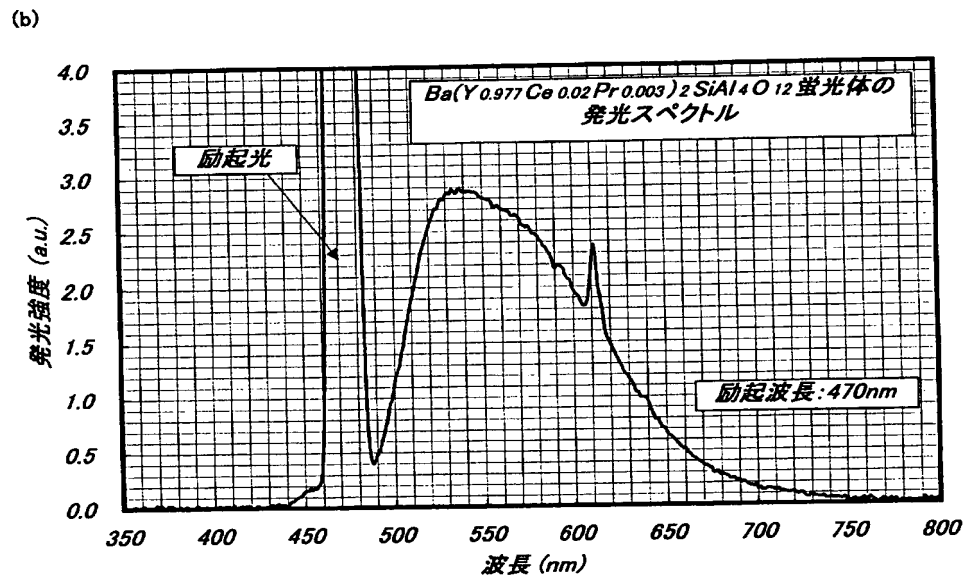
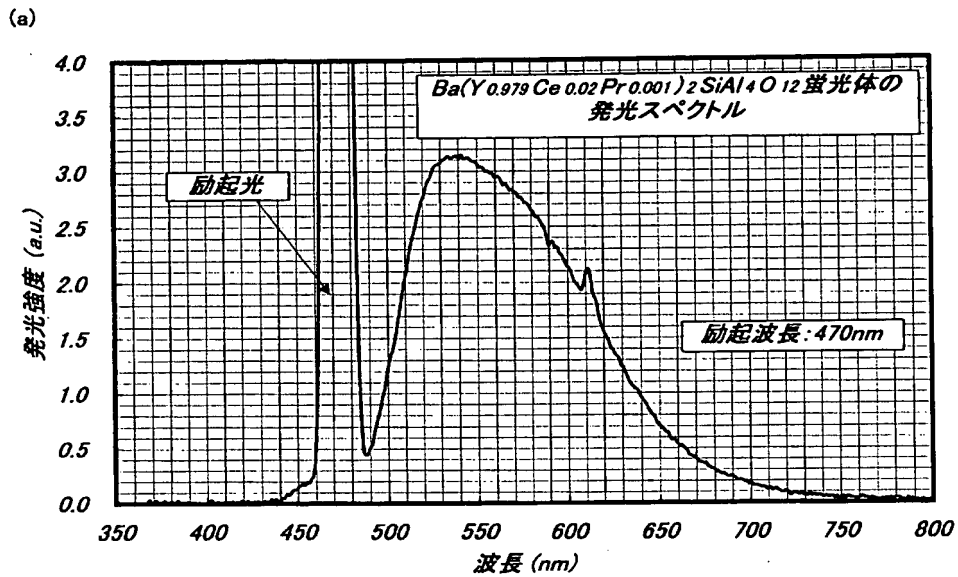
【図 23】



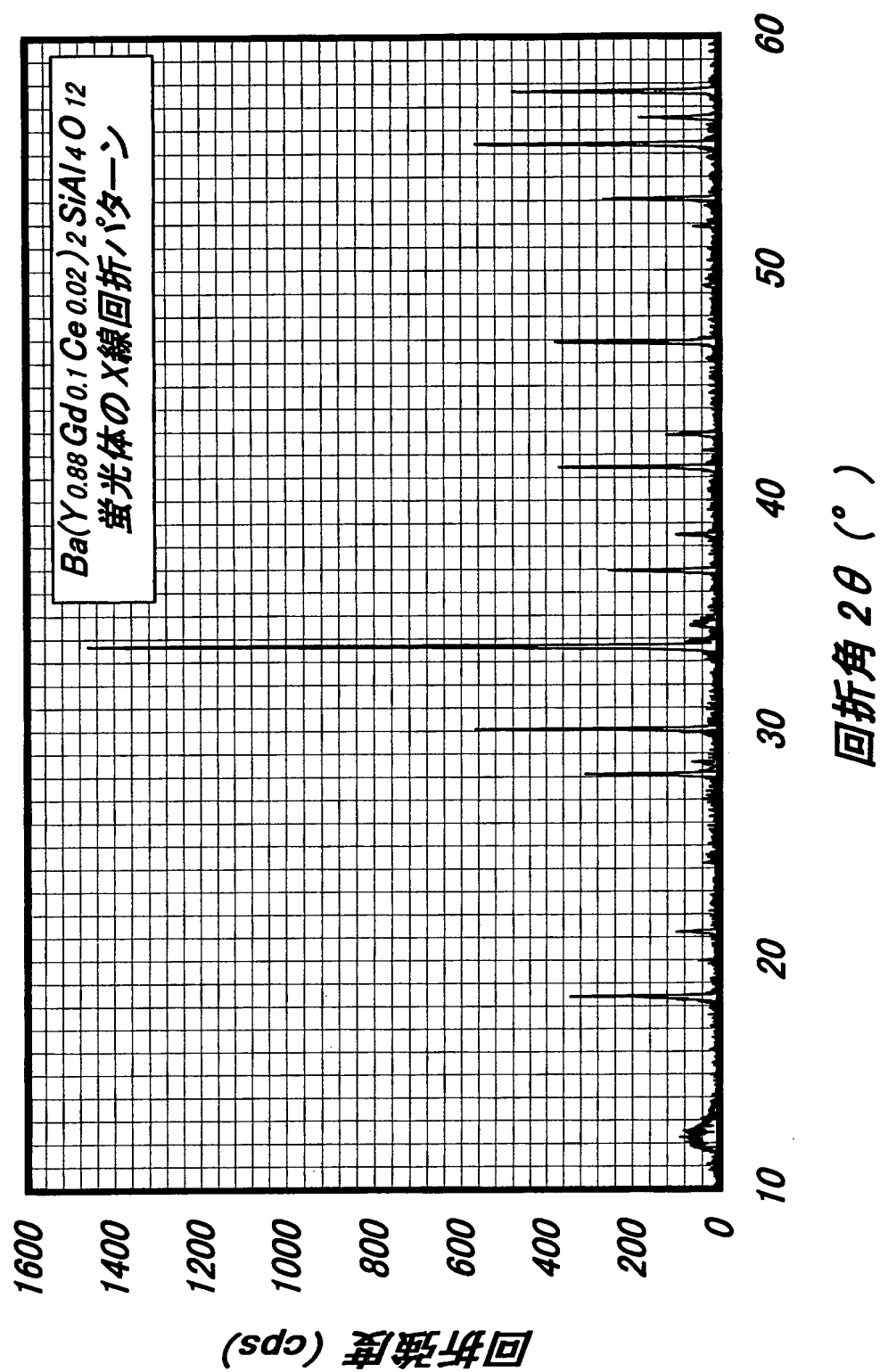
【図 24】



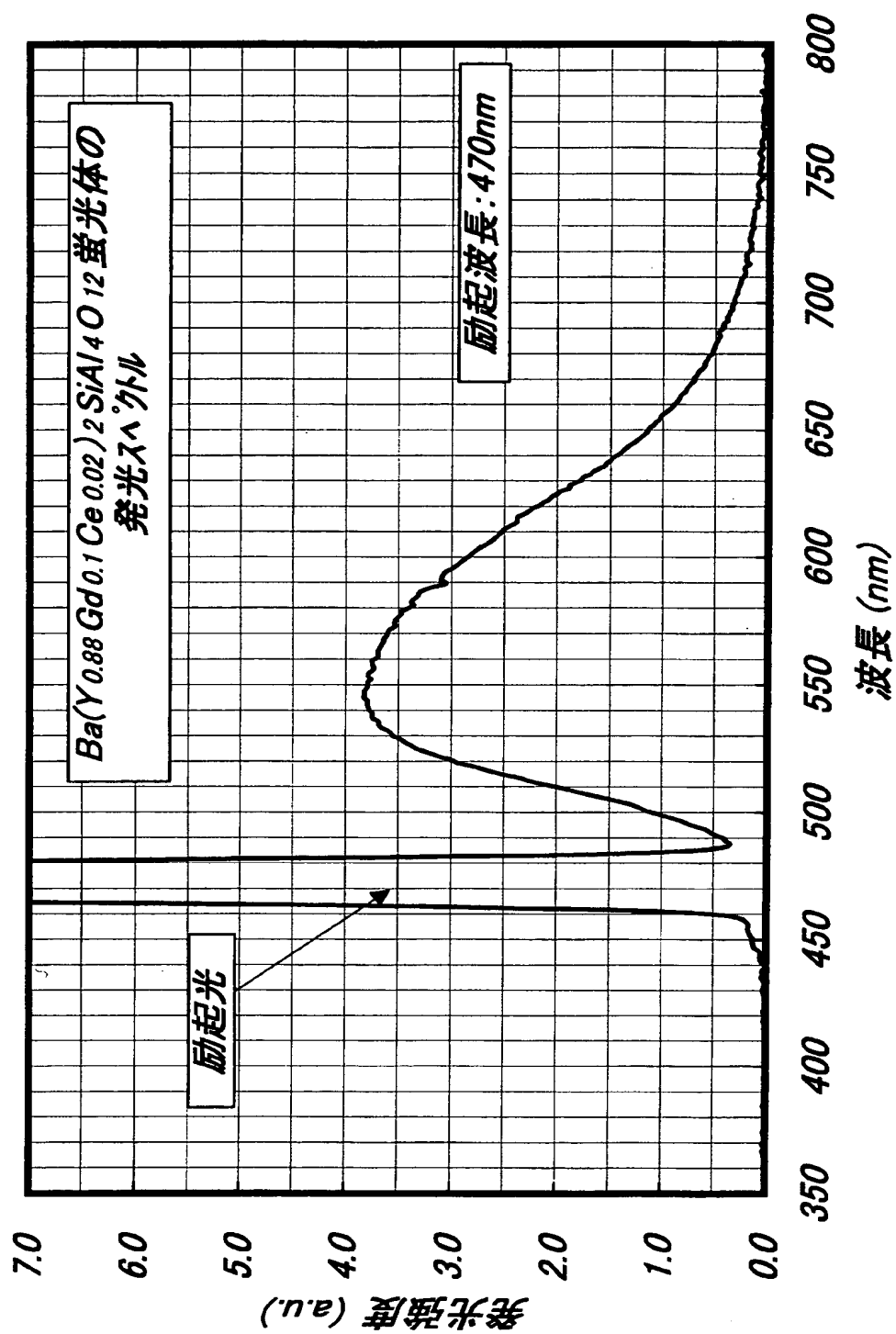
【図 25】



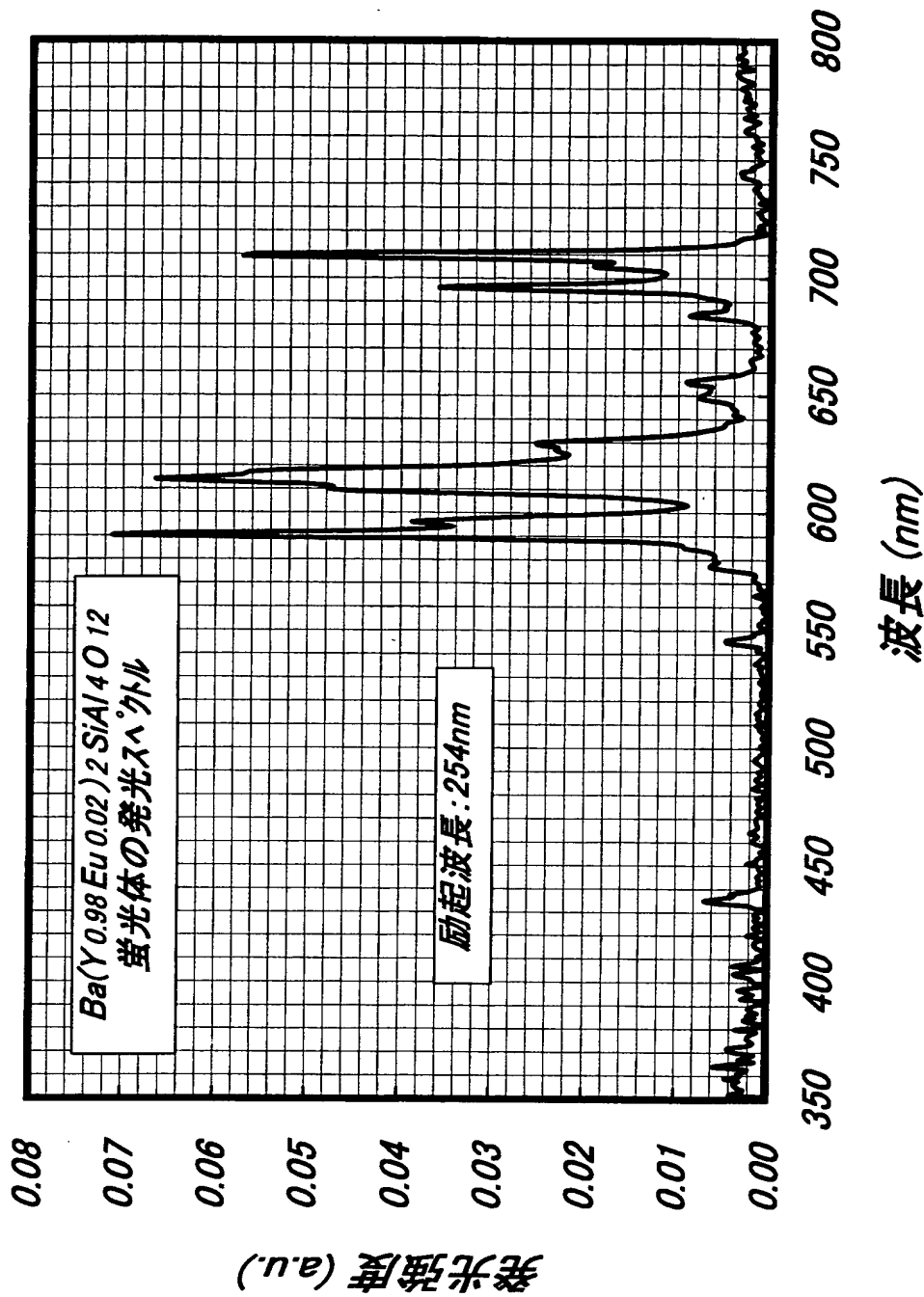
【図 26】



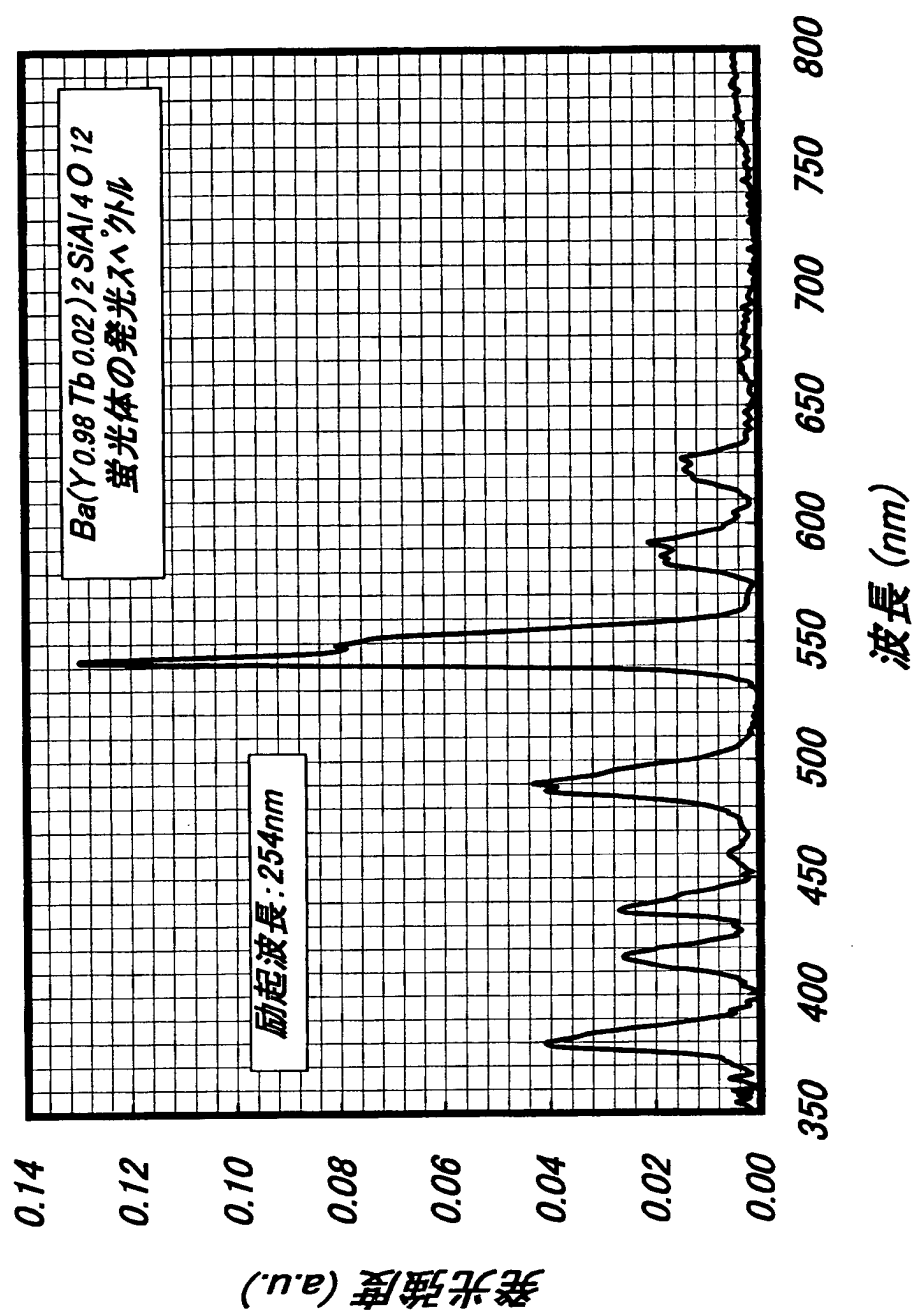
【図 27】



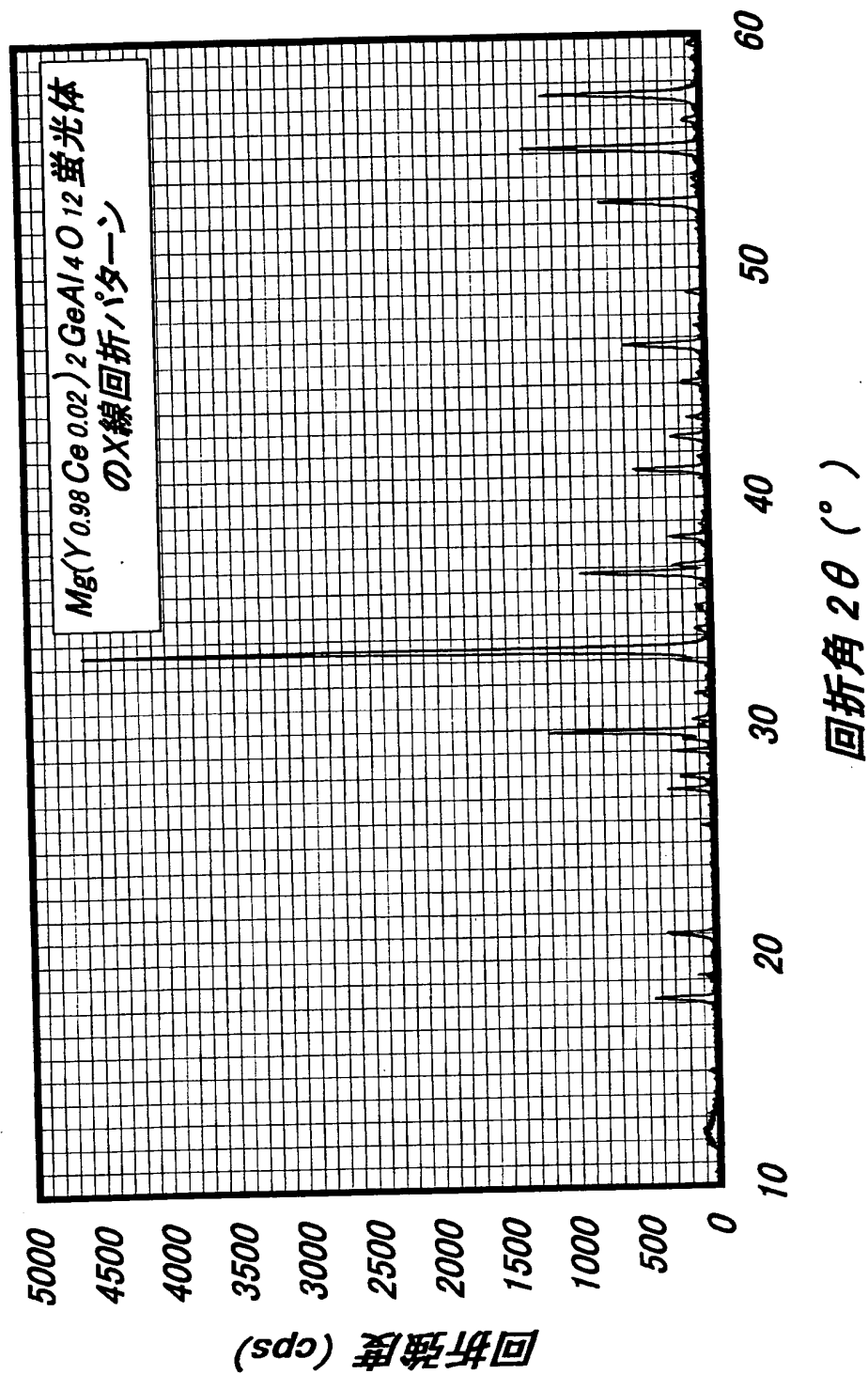
【図 28】



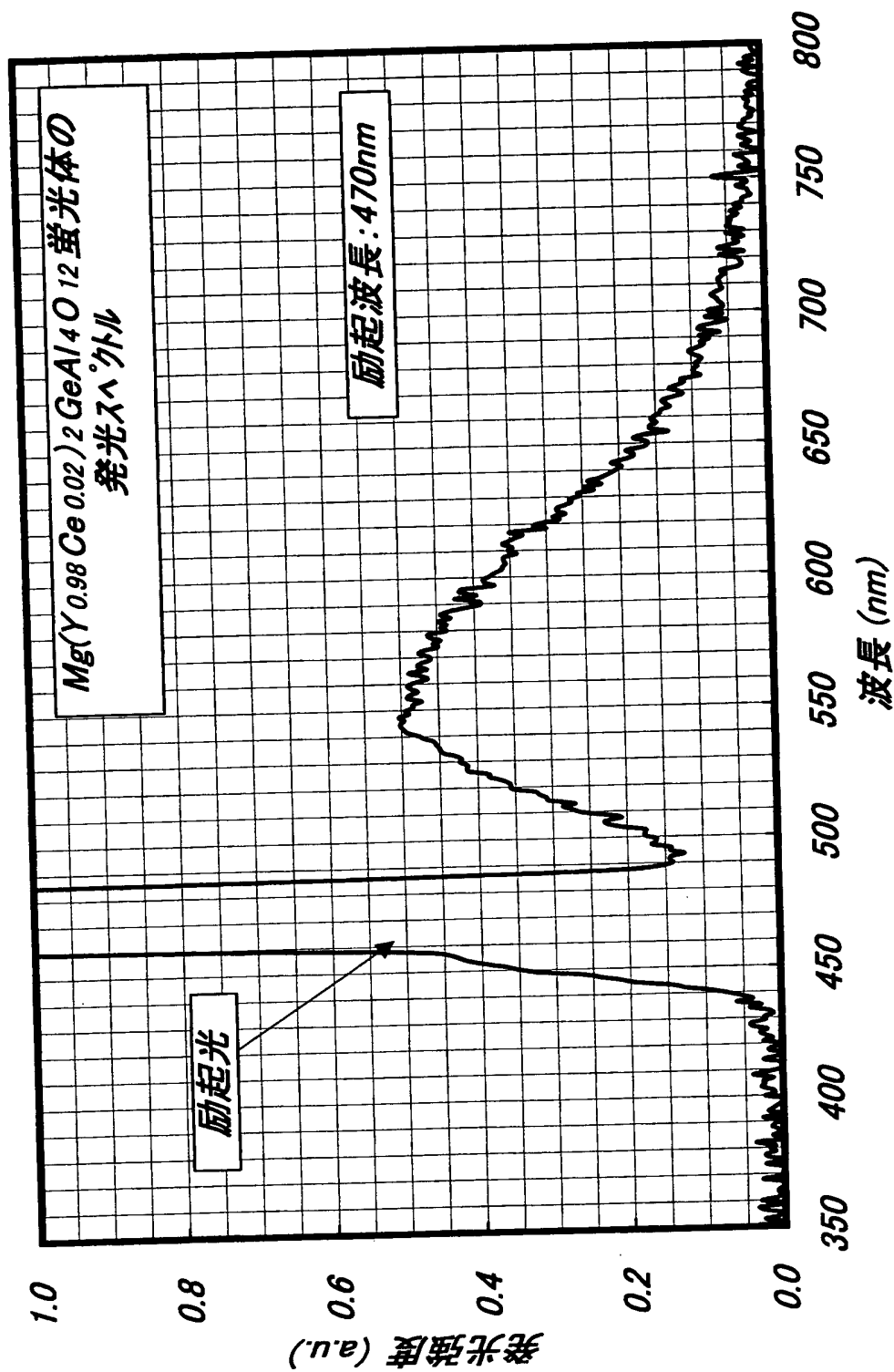
【図 29】



【図 30】

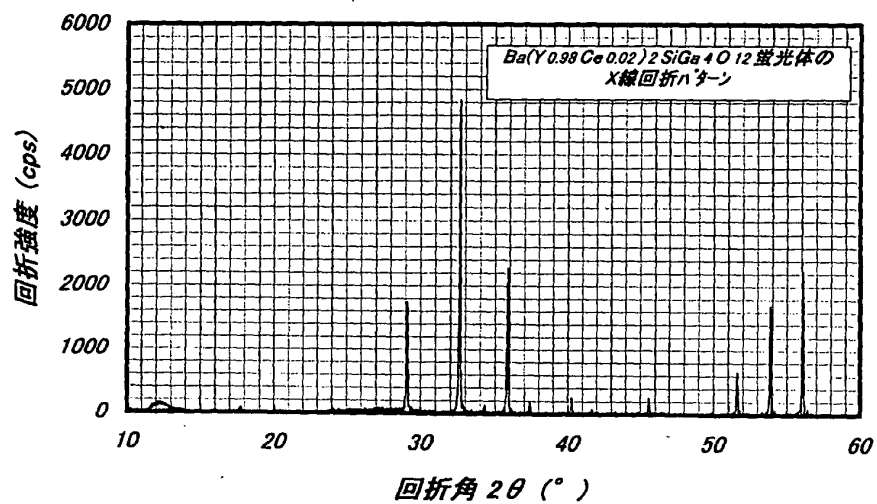


【図 31】

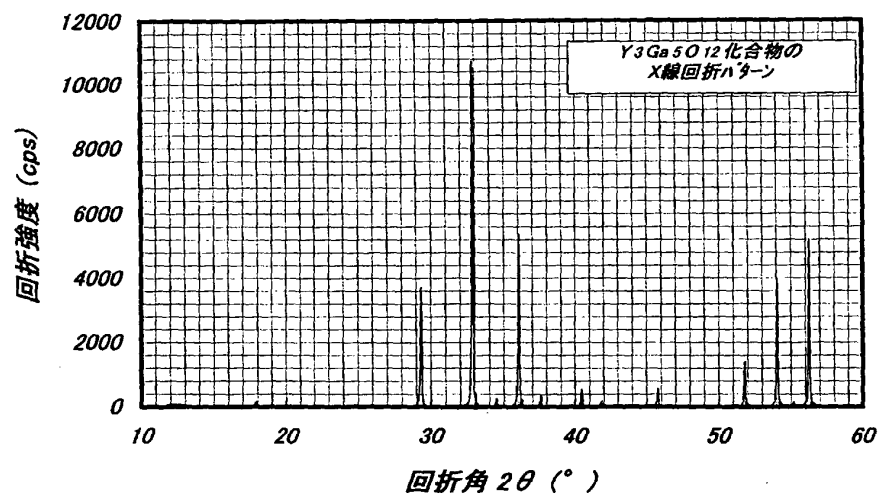


【図 3 2】

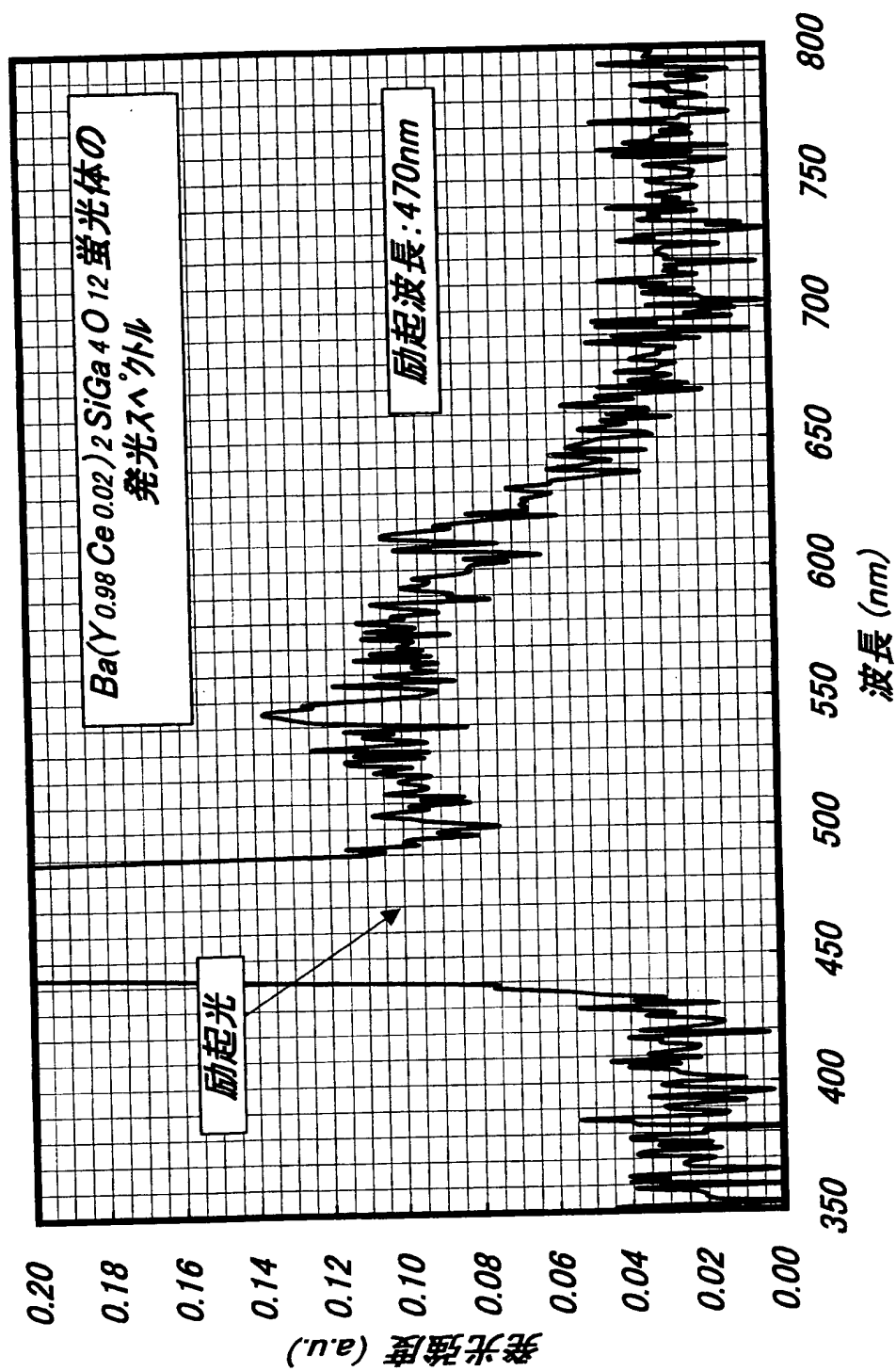
(a)



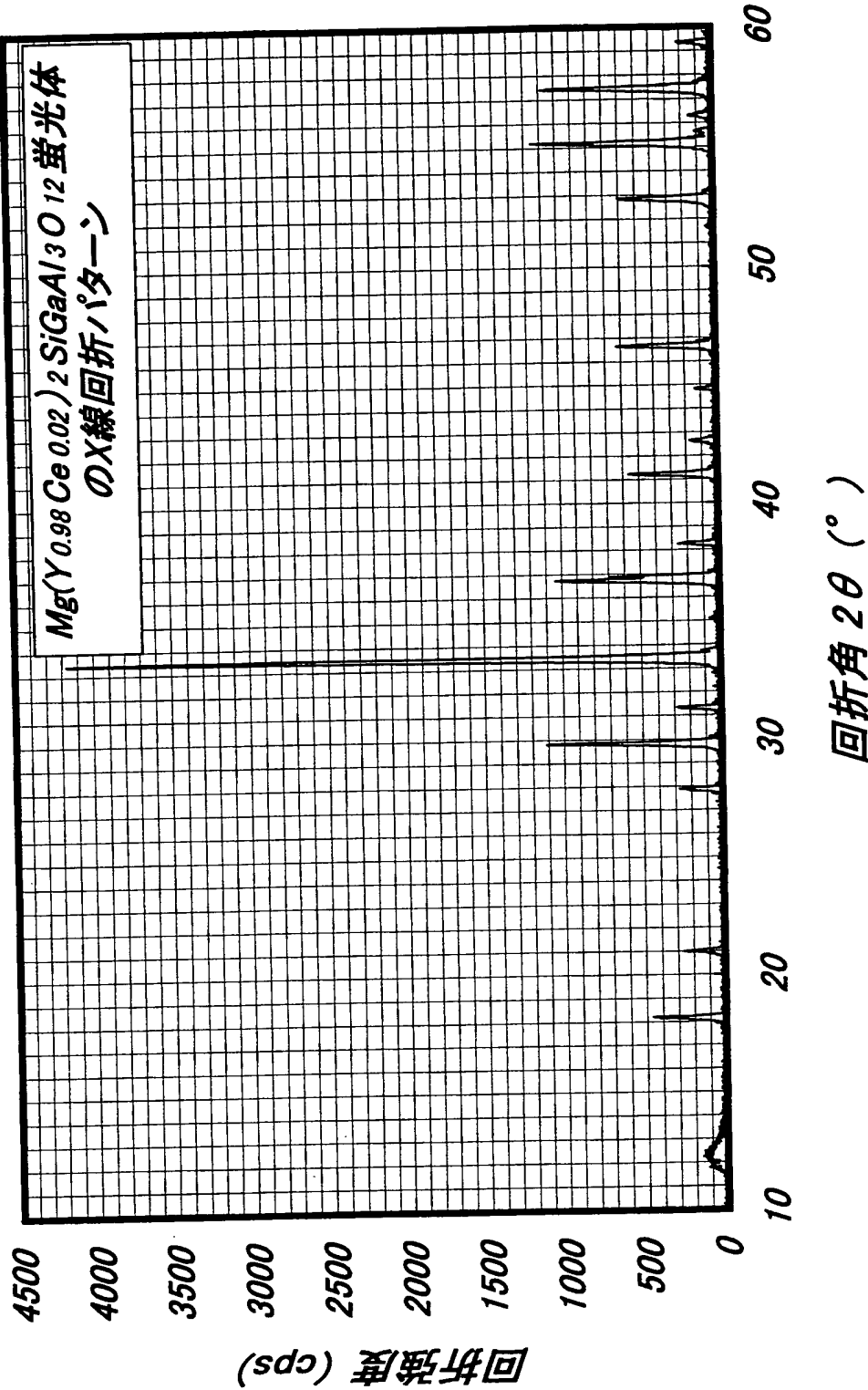
(b)



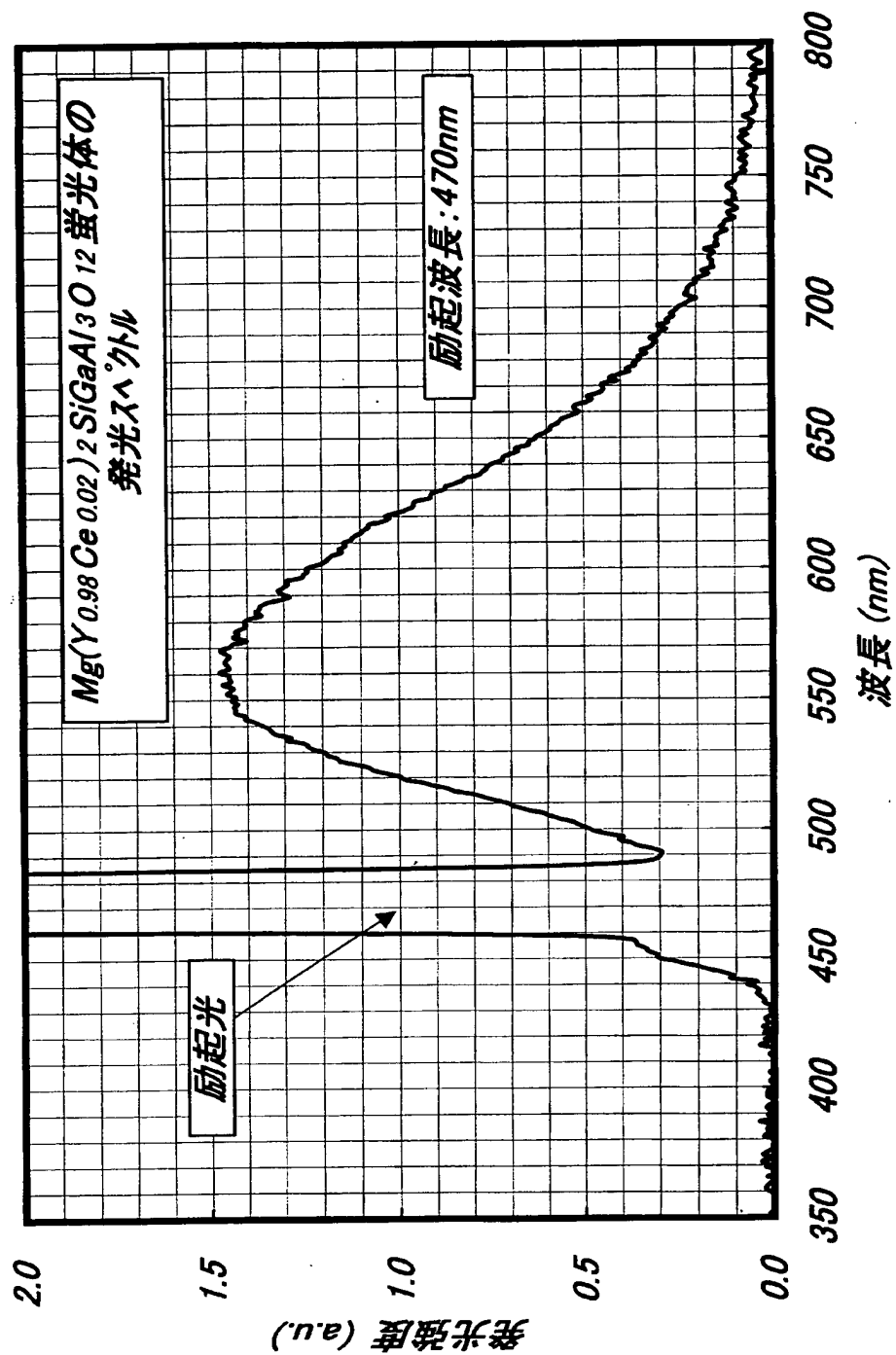
【図 33】



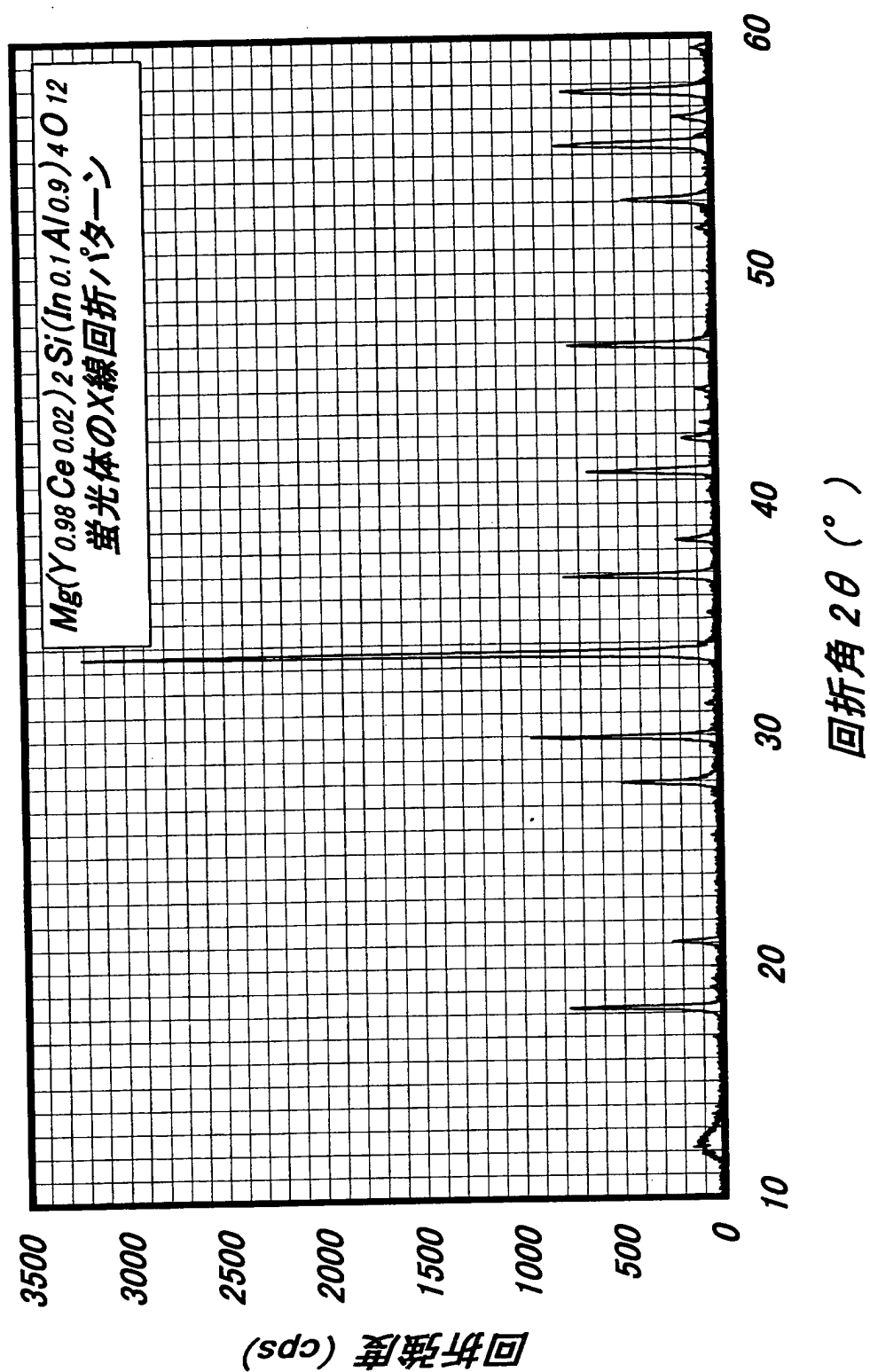
【図 3 4】



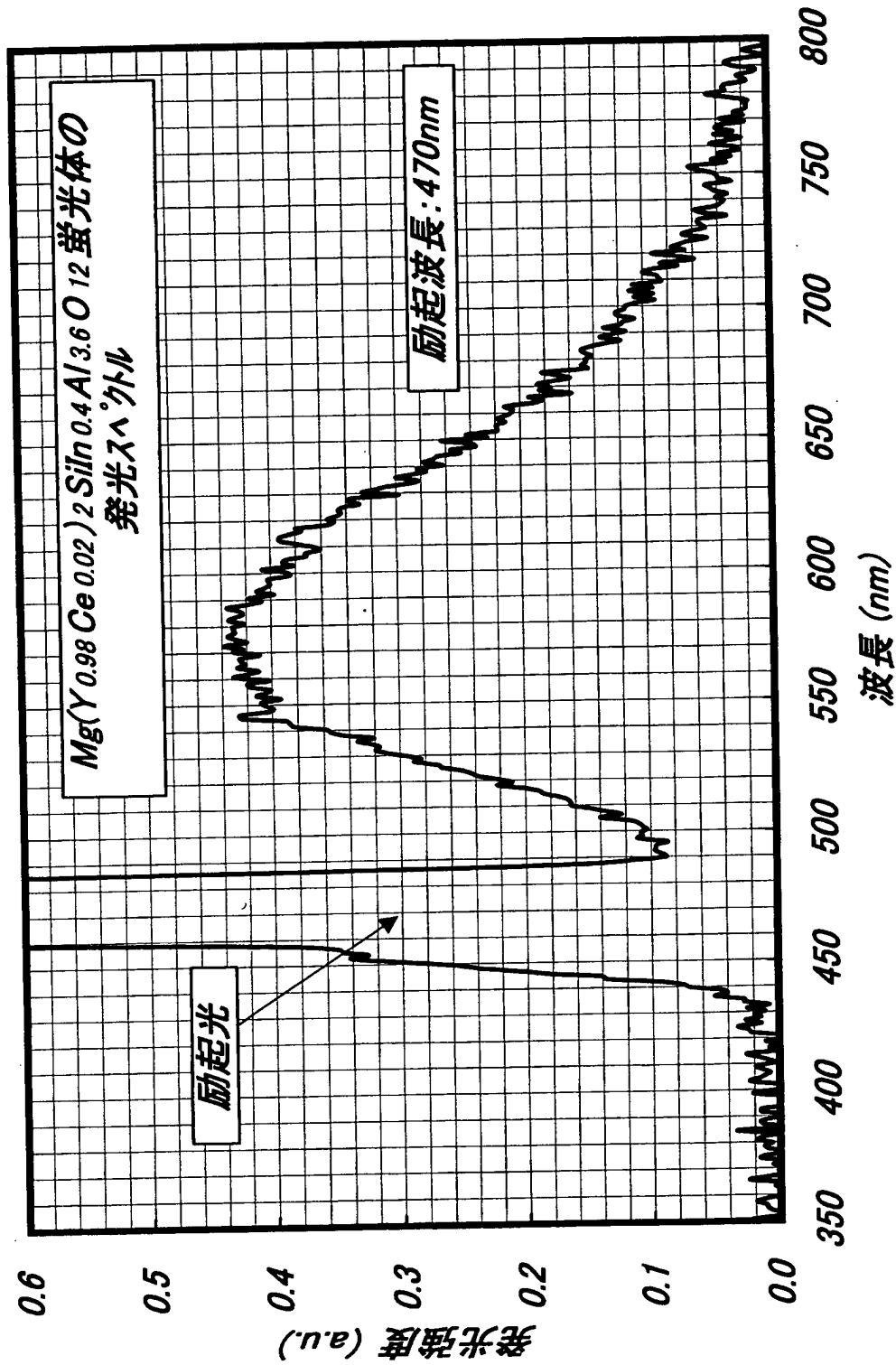
【図 35】



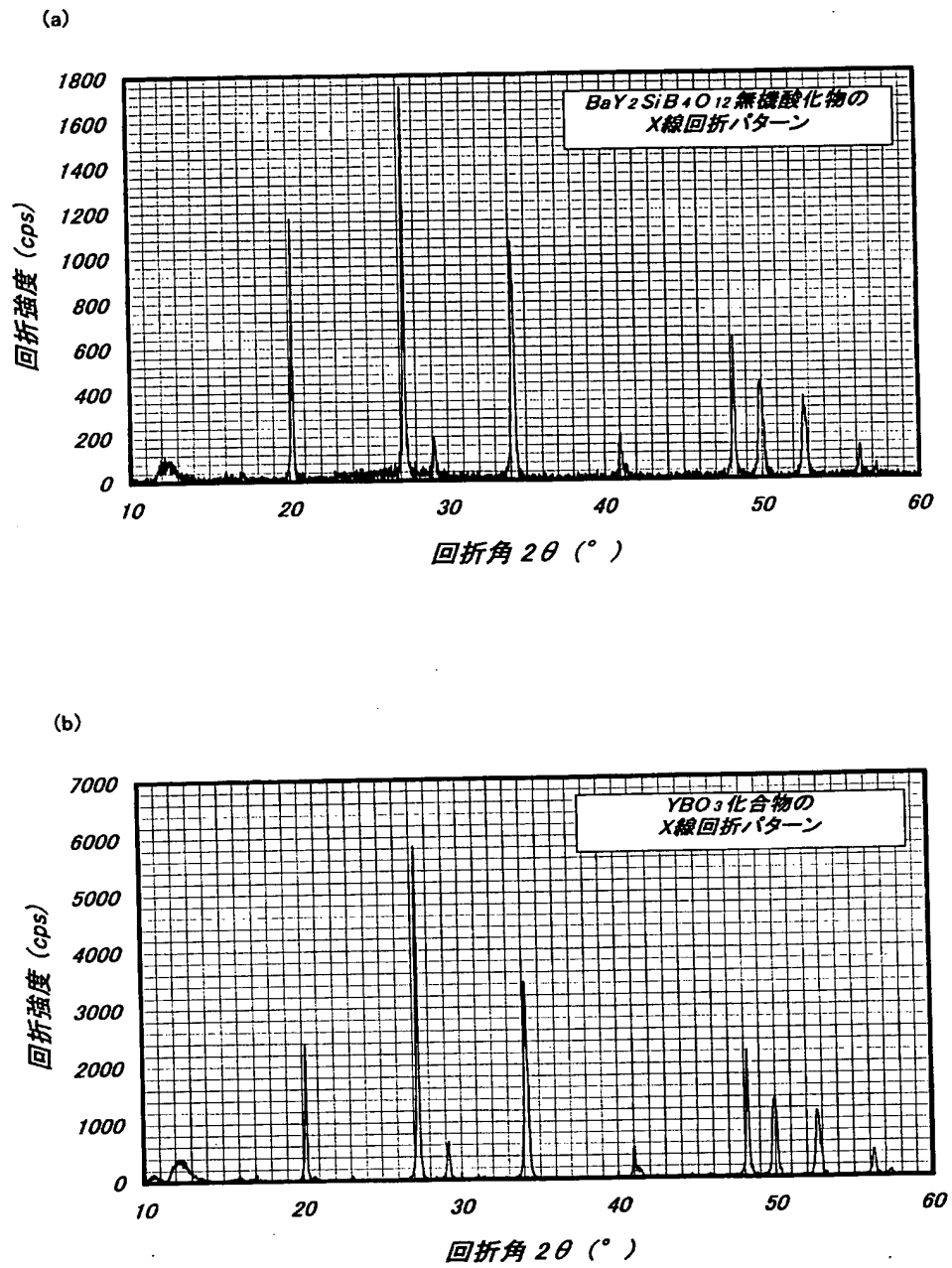
【図 36】



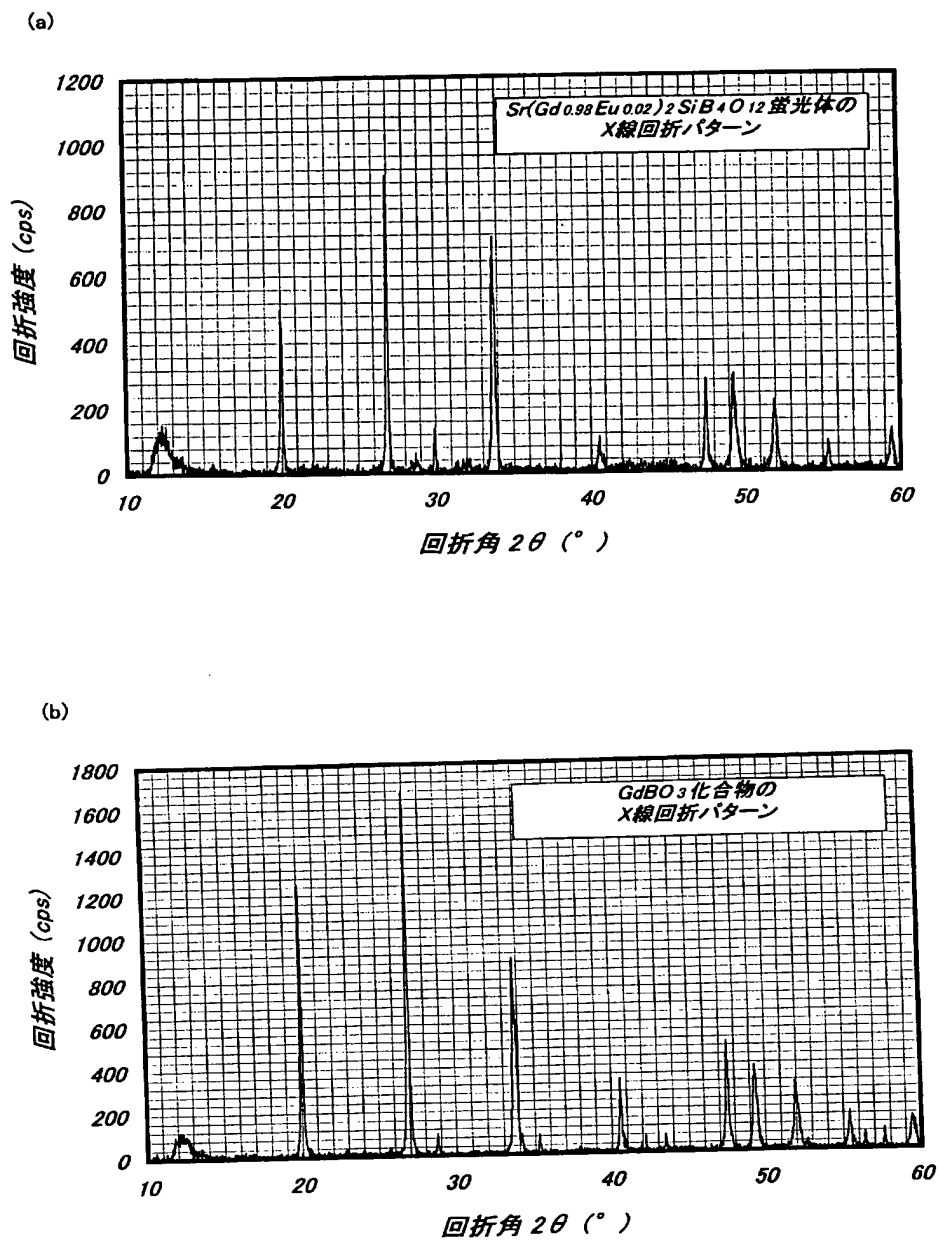
【図 37】



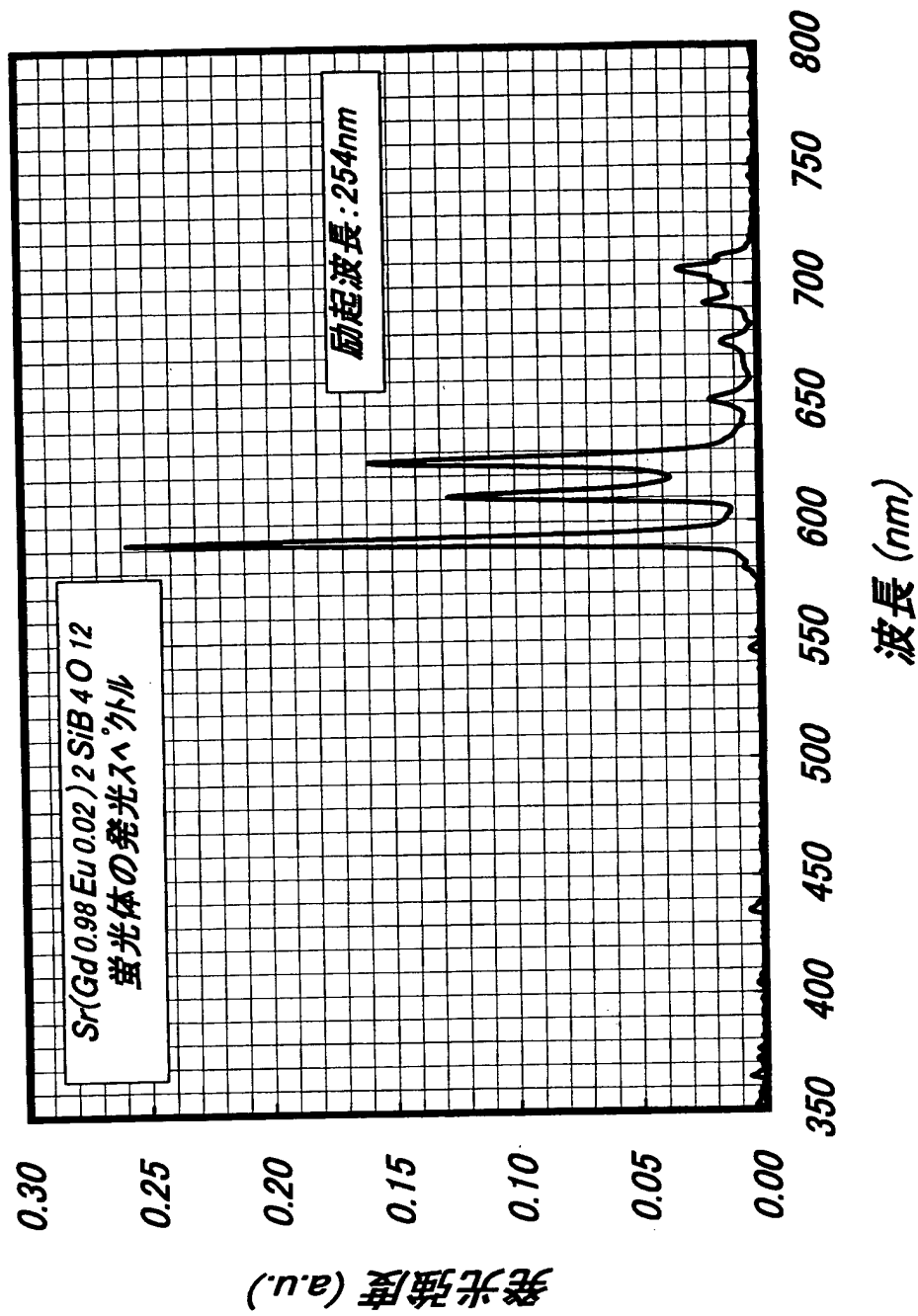
【図 38】



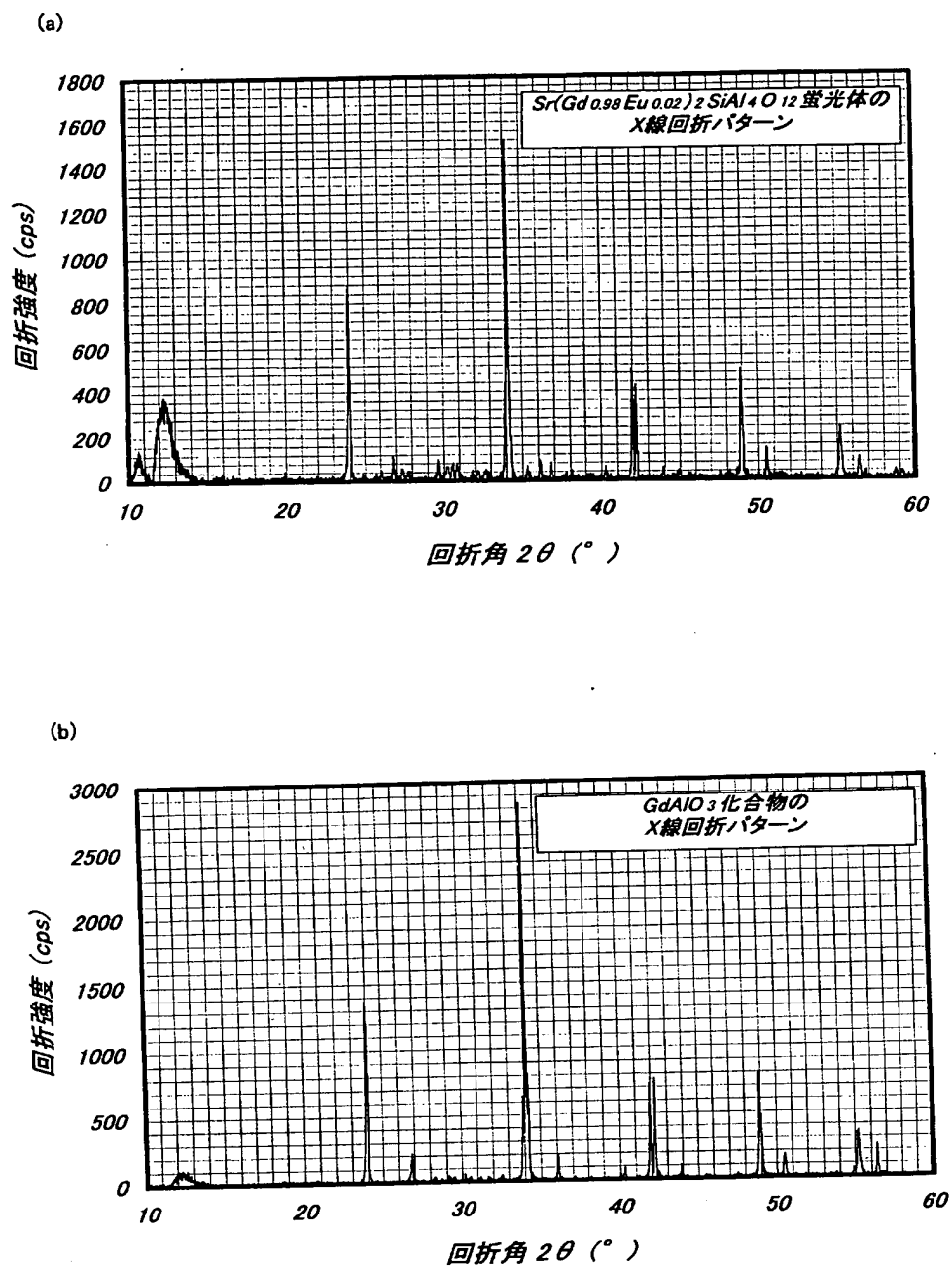
【図 39】



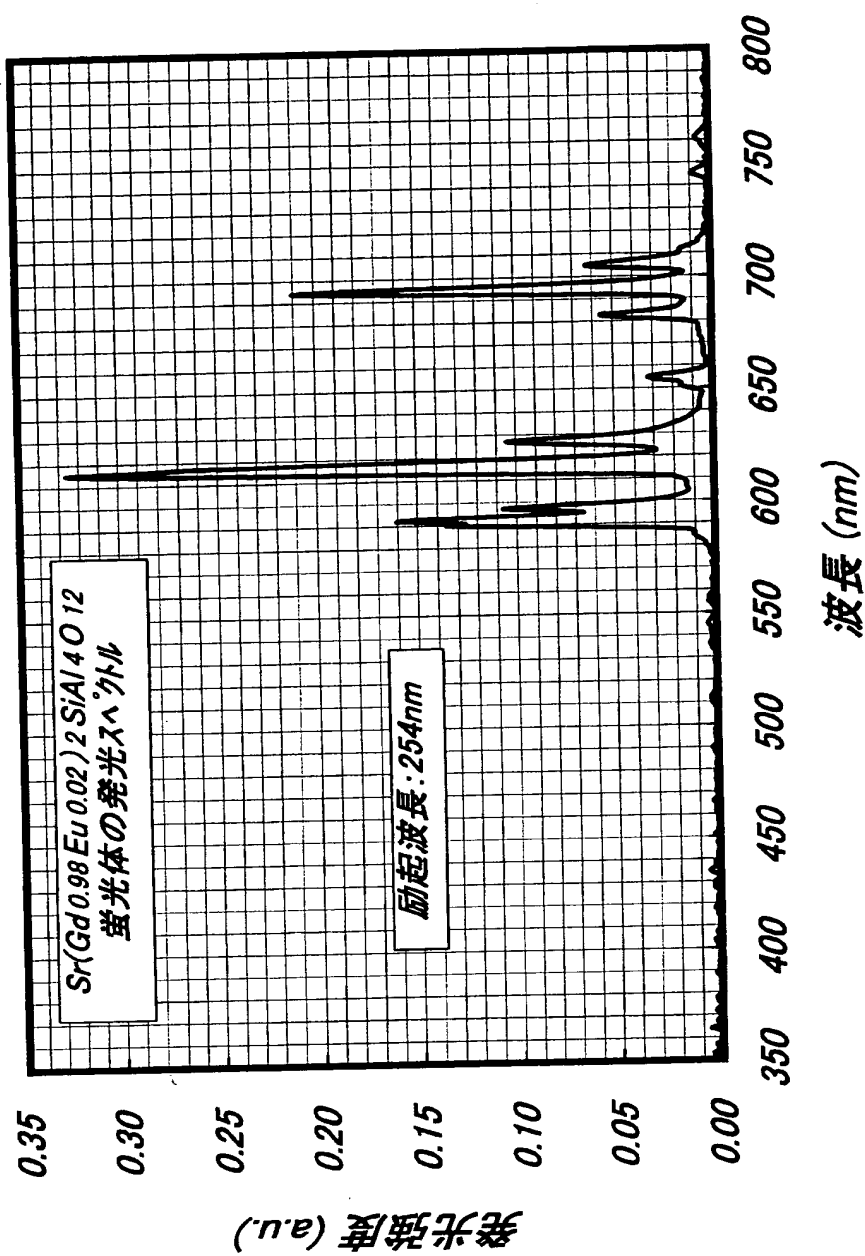
【図 40】



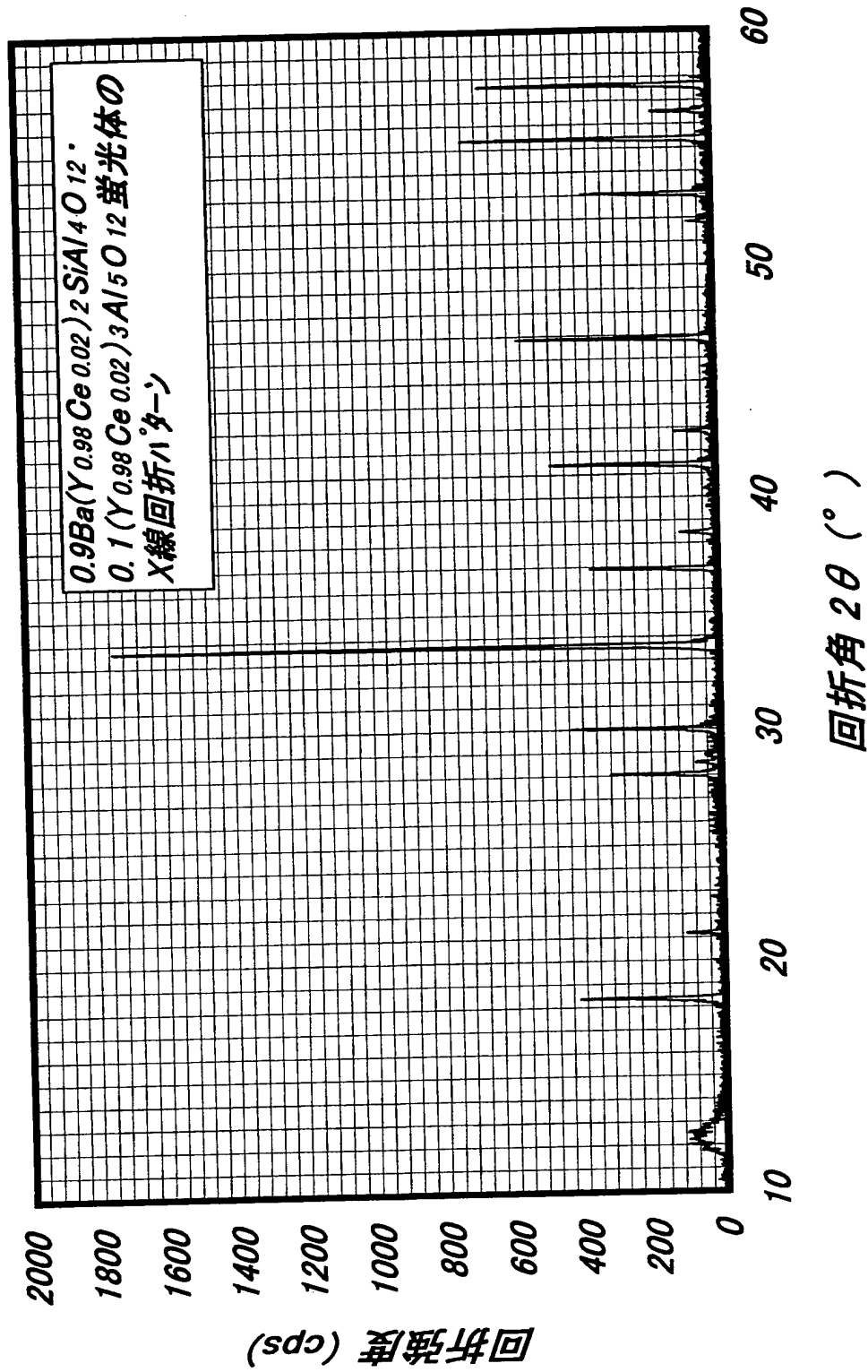
【図 41】



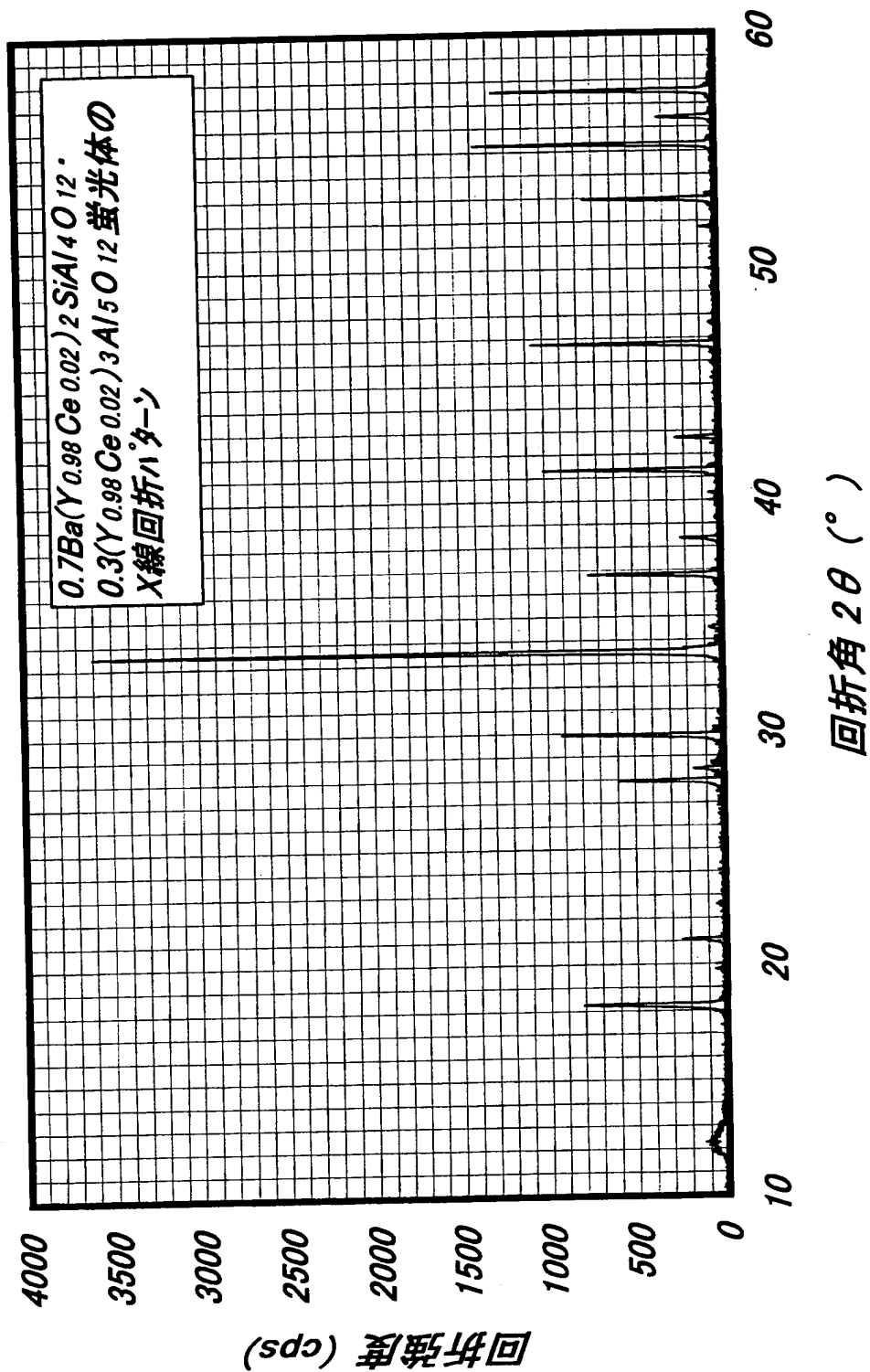
【図 42】



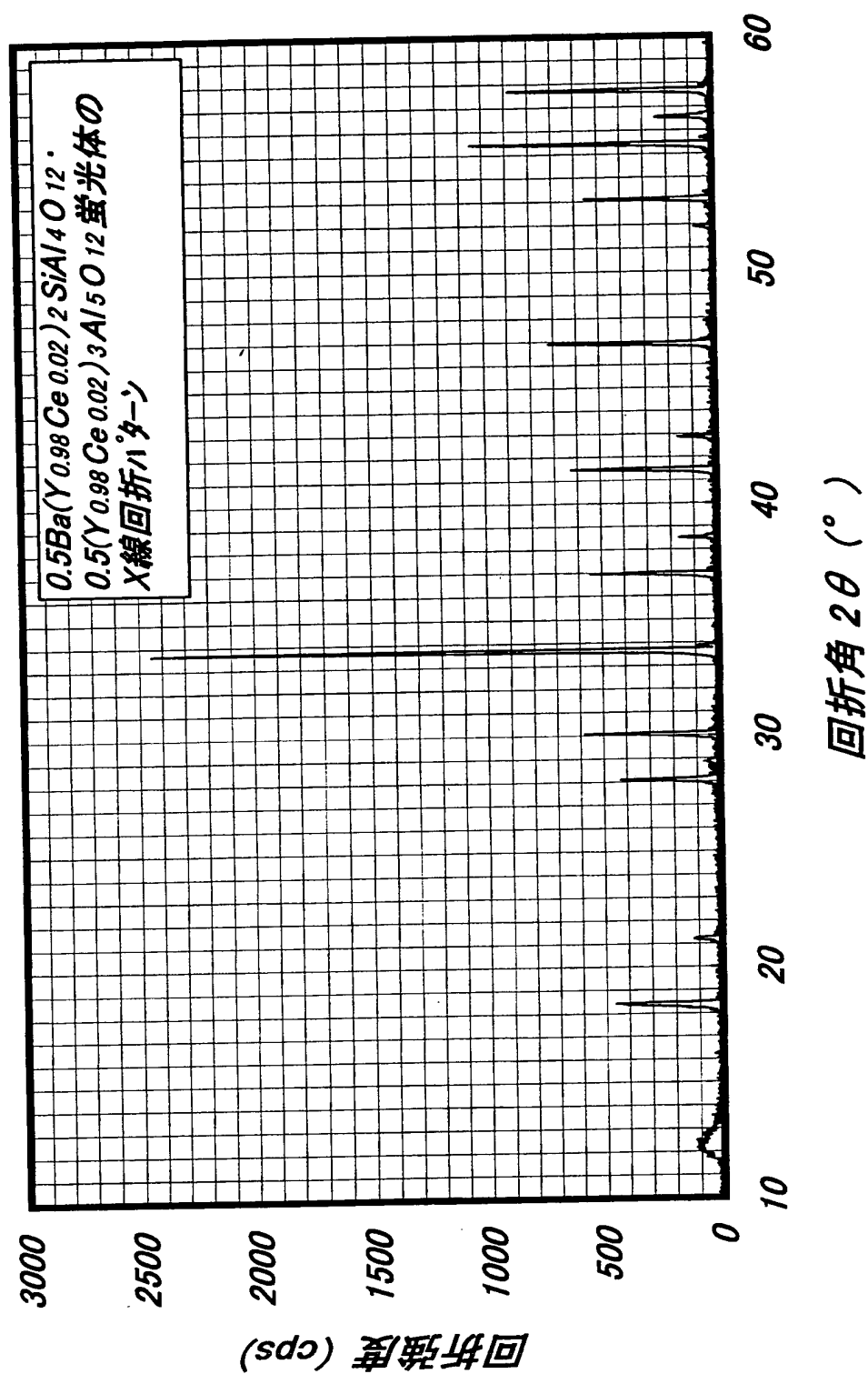
【図 43】



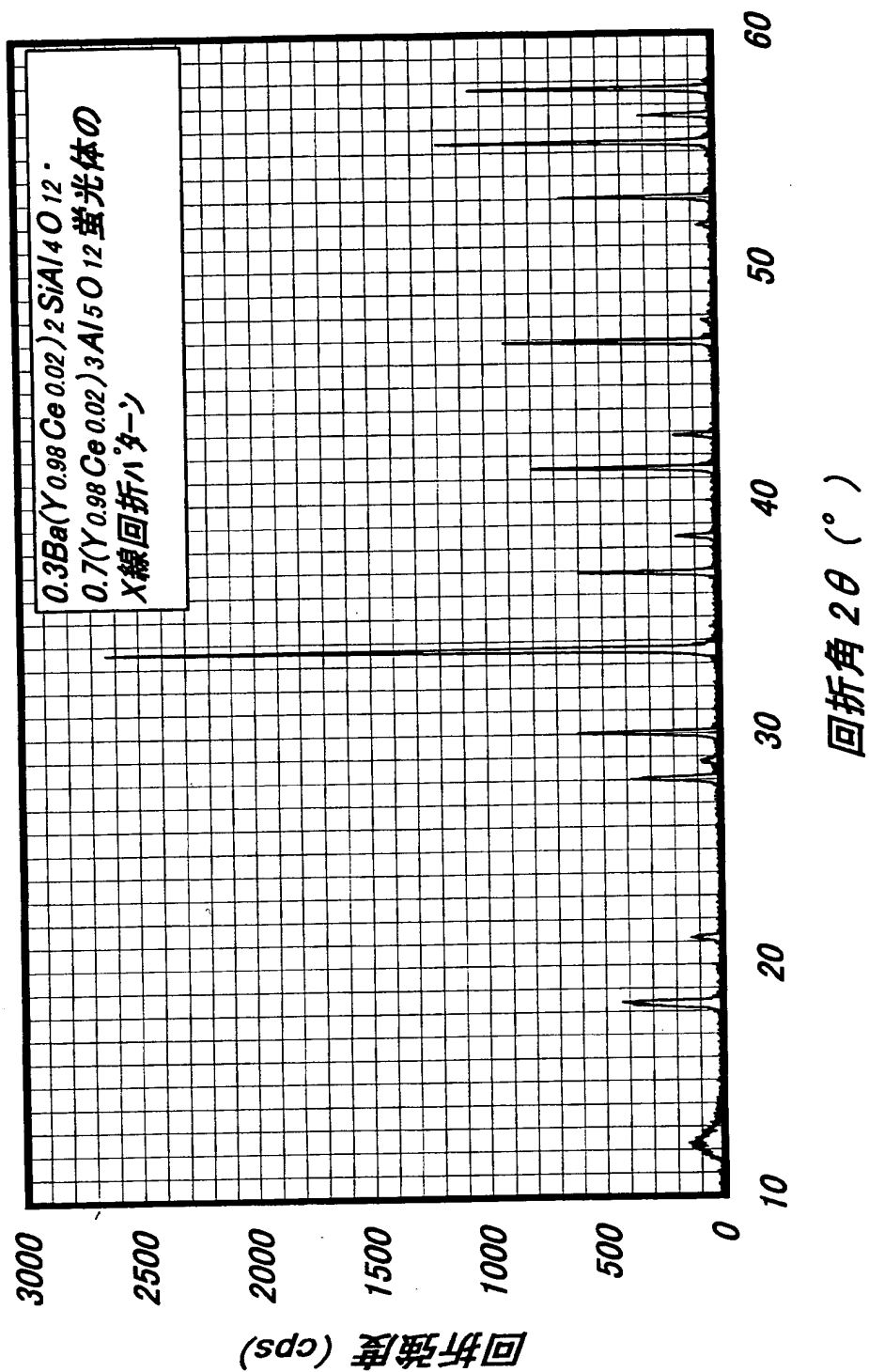
【図 44】



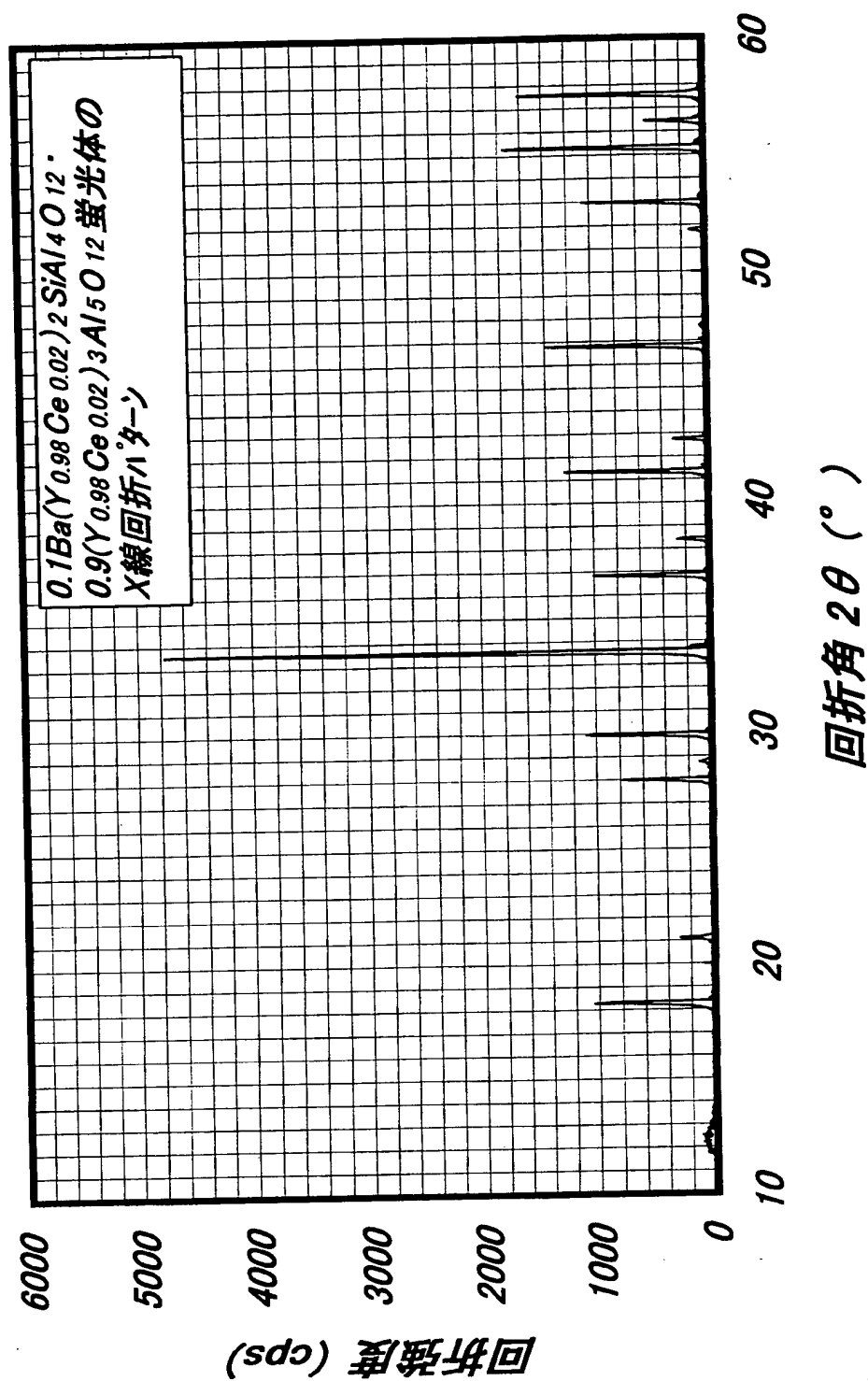
【図 45】



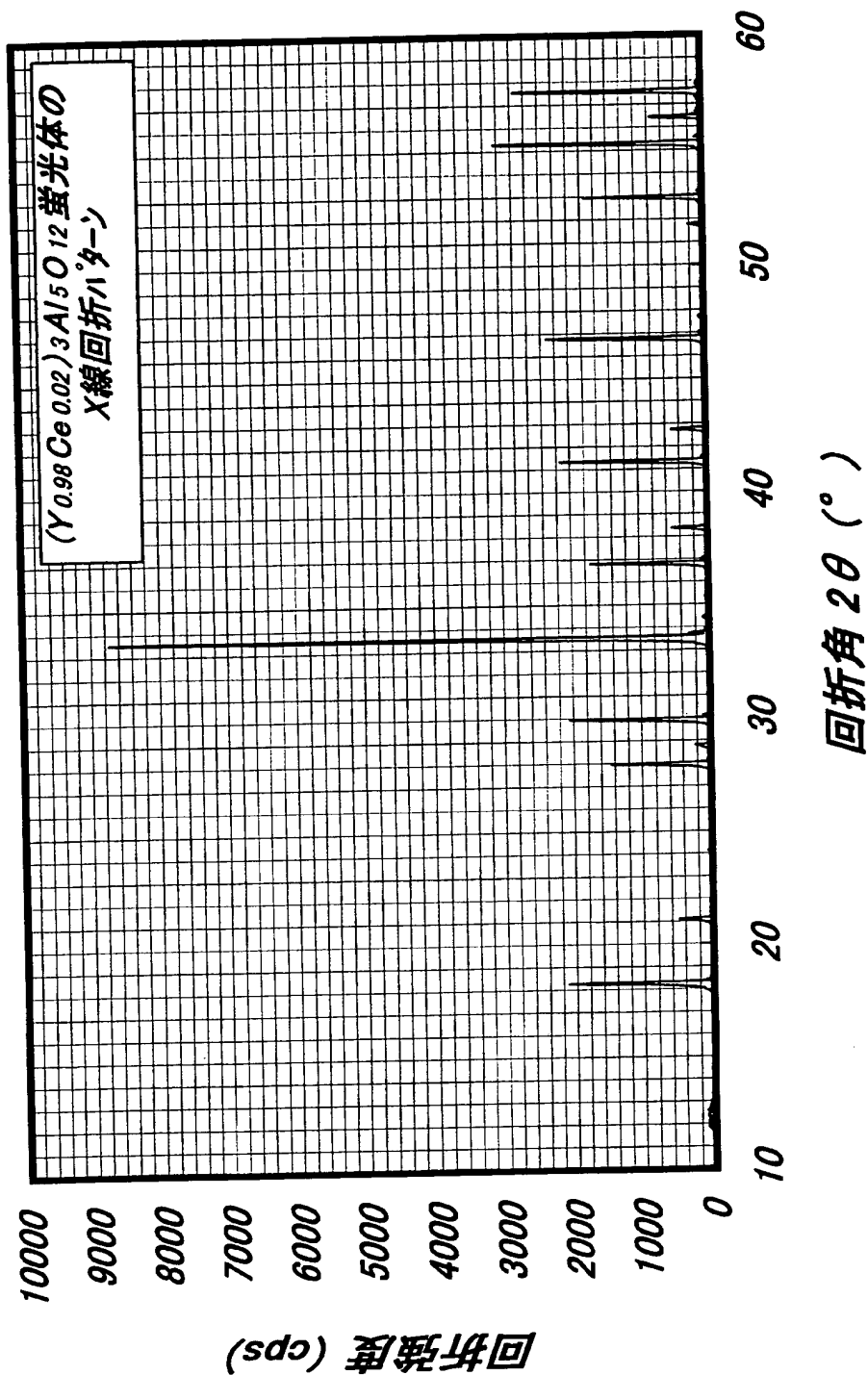
【図 46】



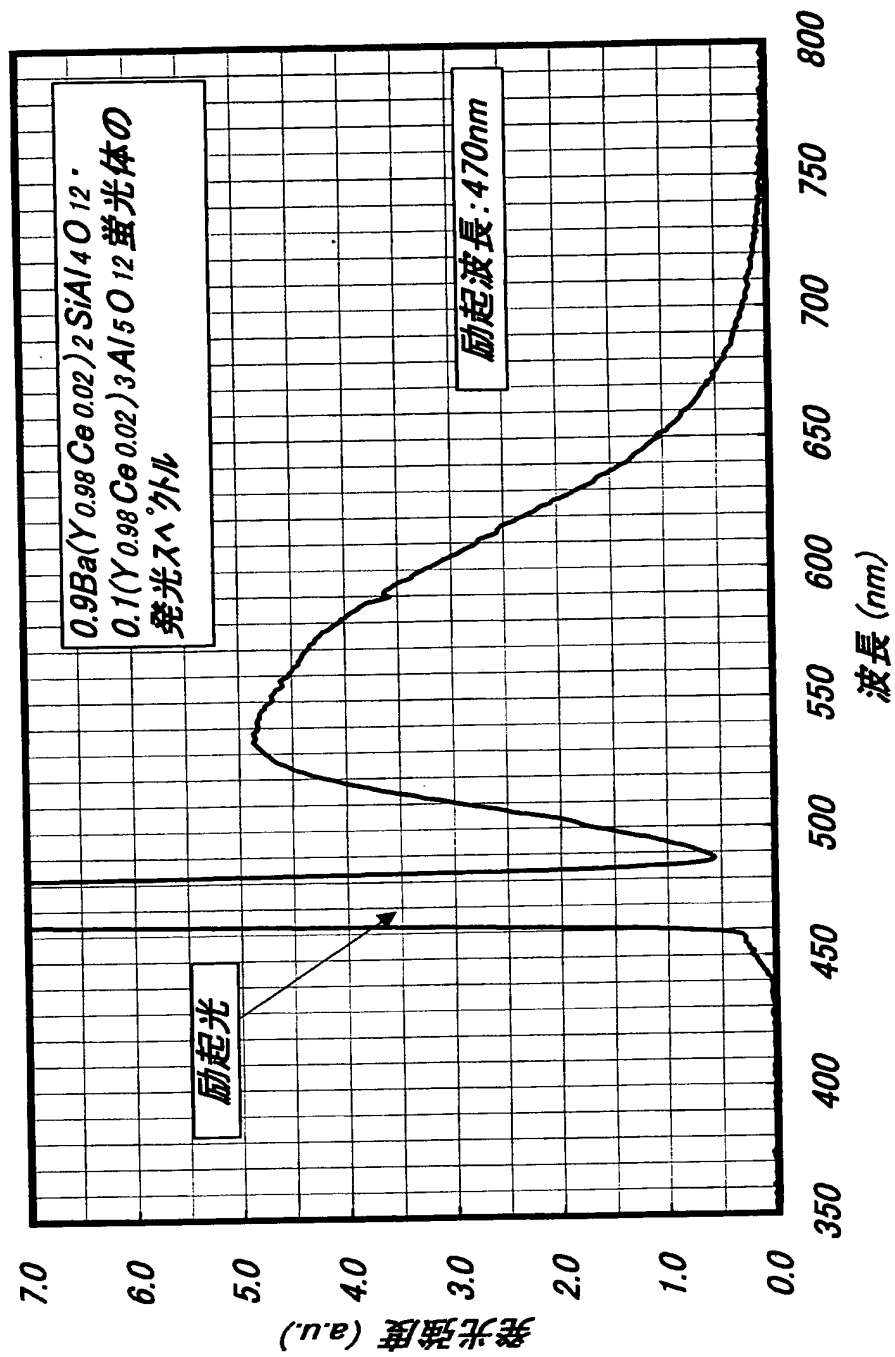
【図 47】



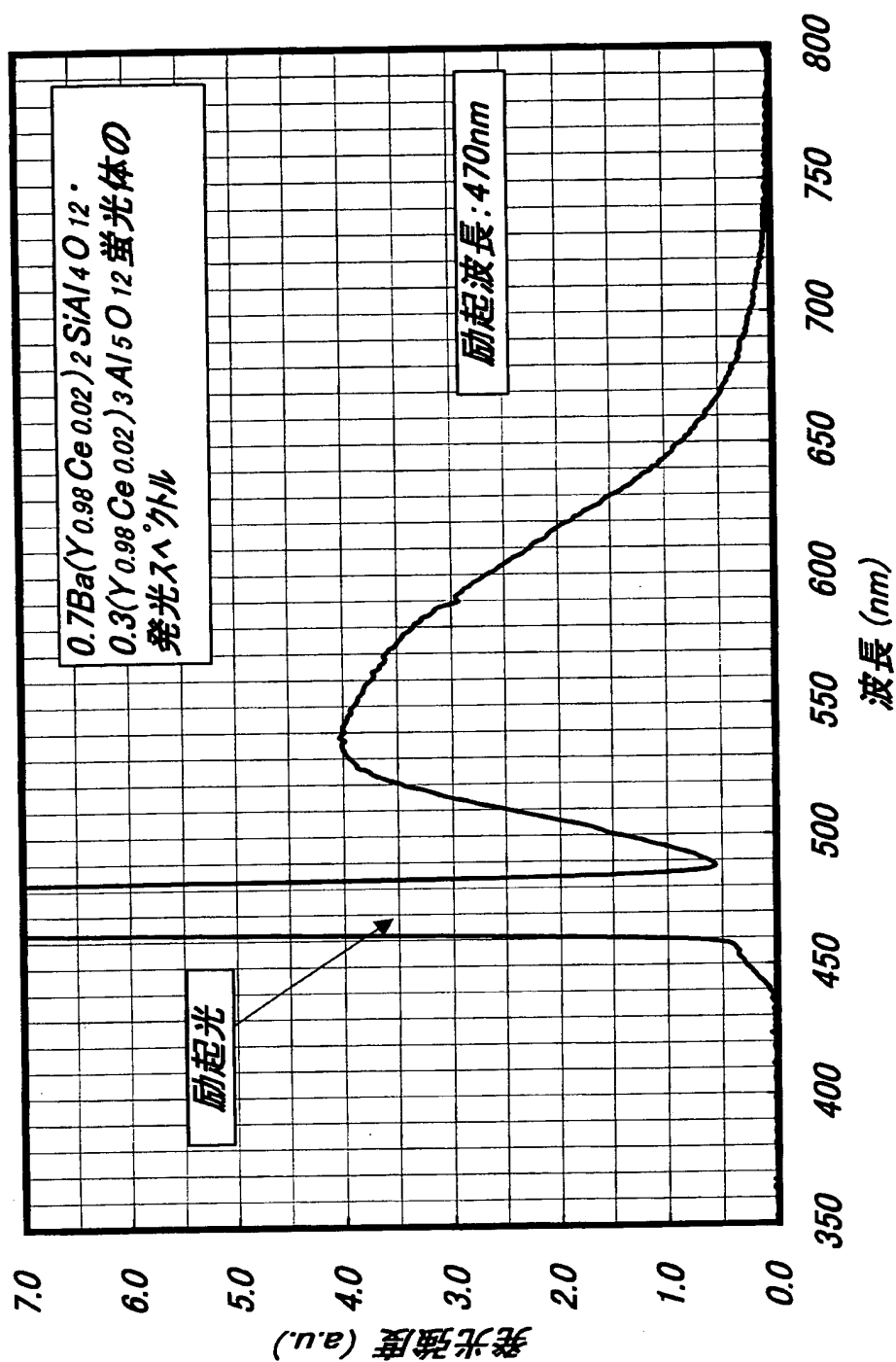
【図 48】



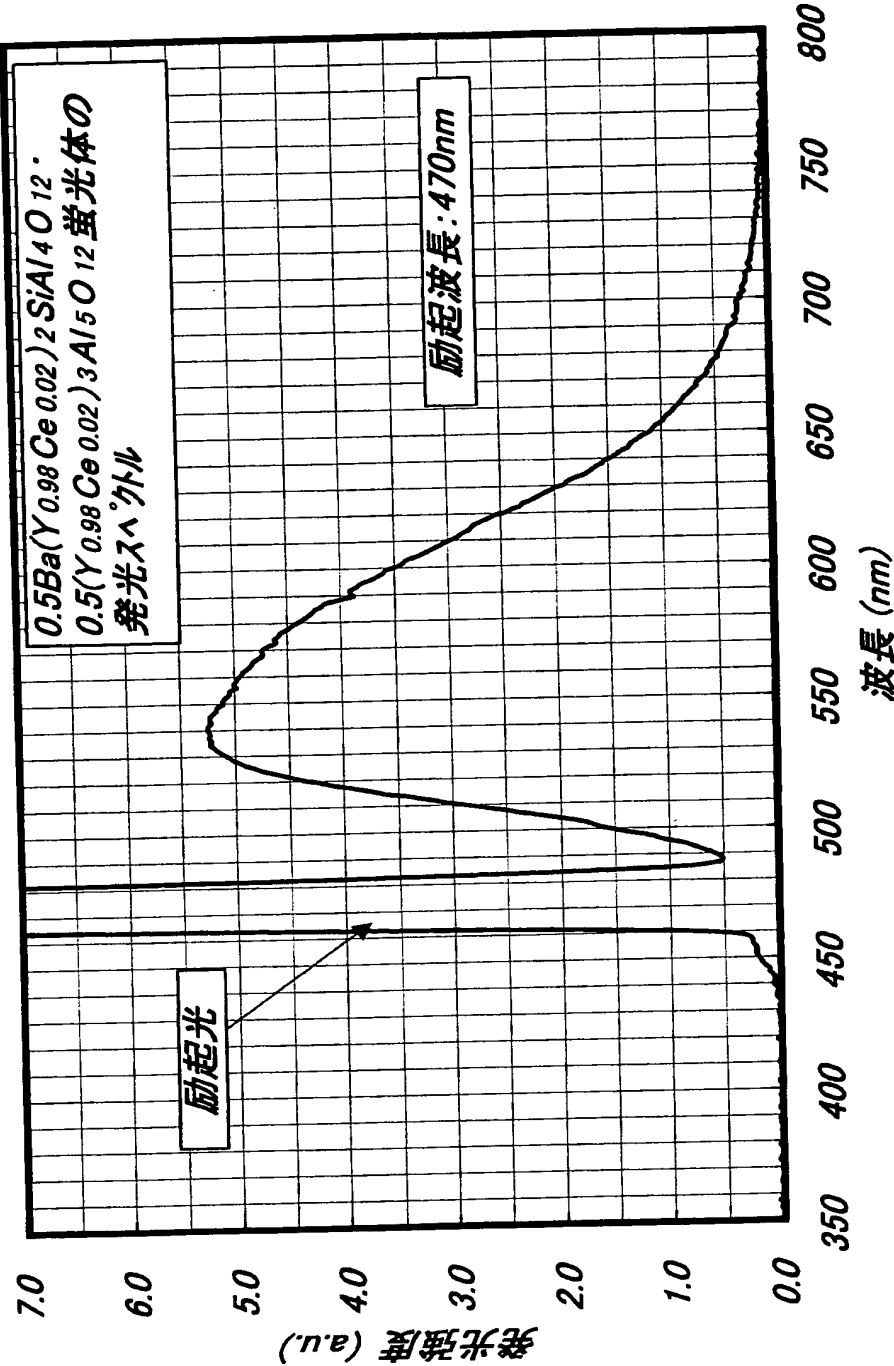
【図 49】



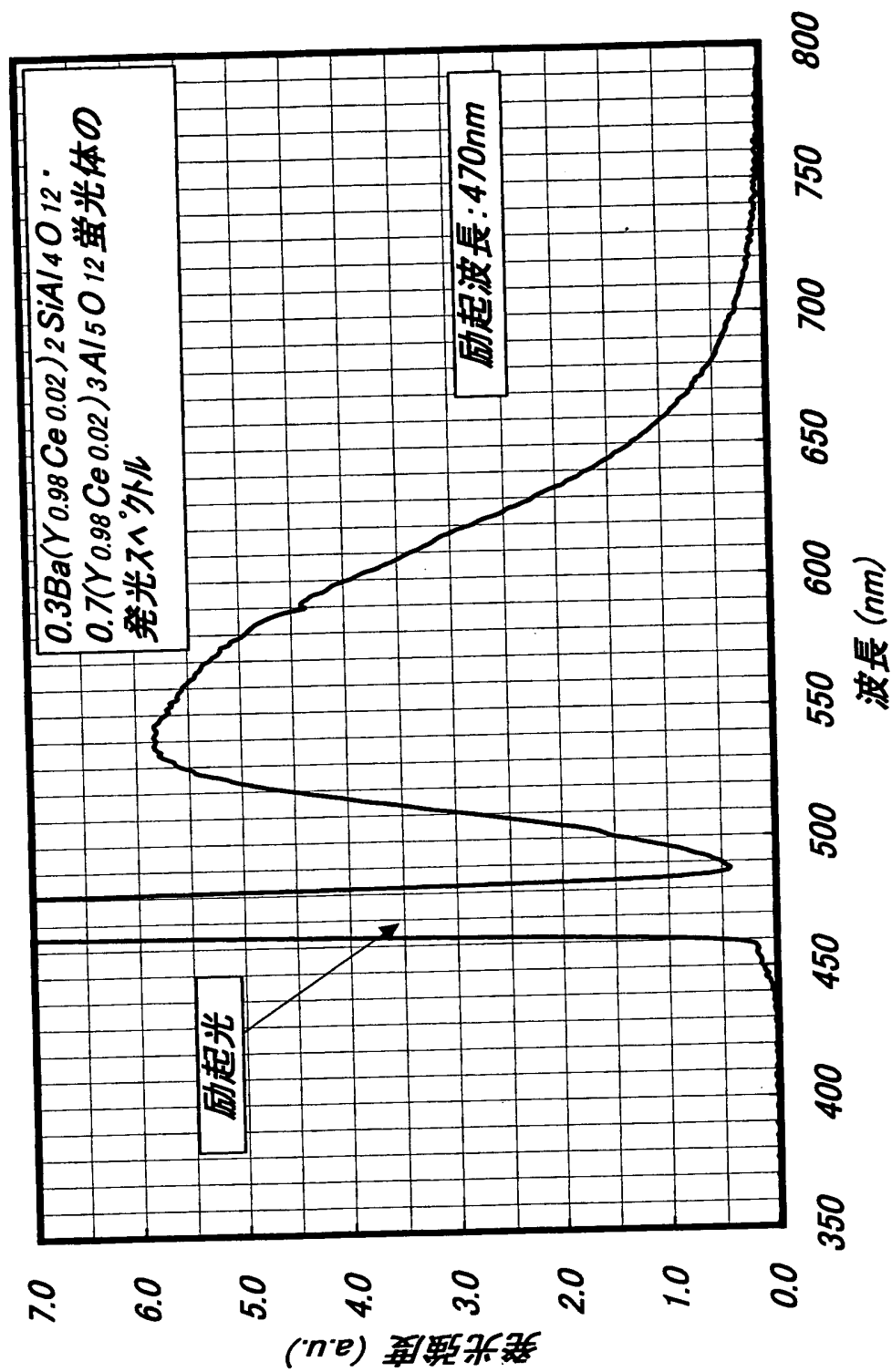
【図 50】



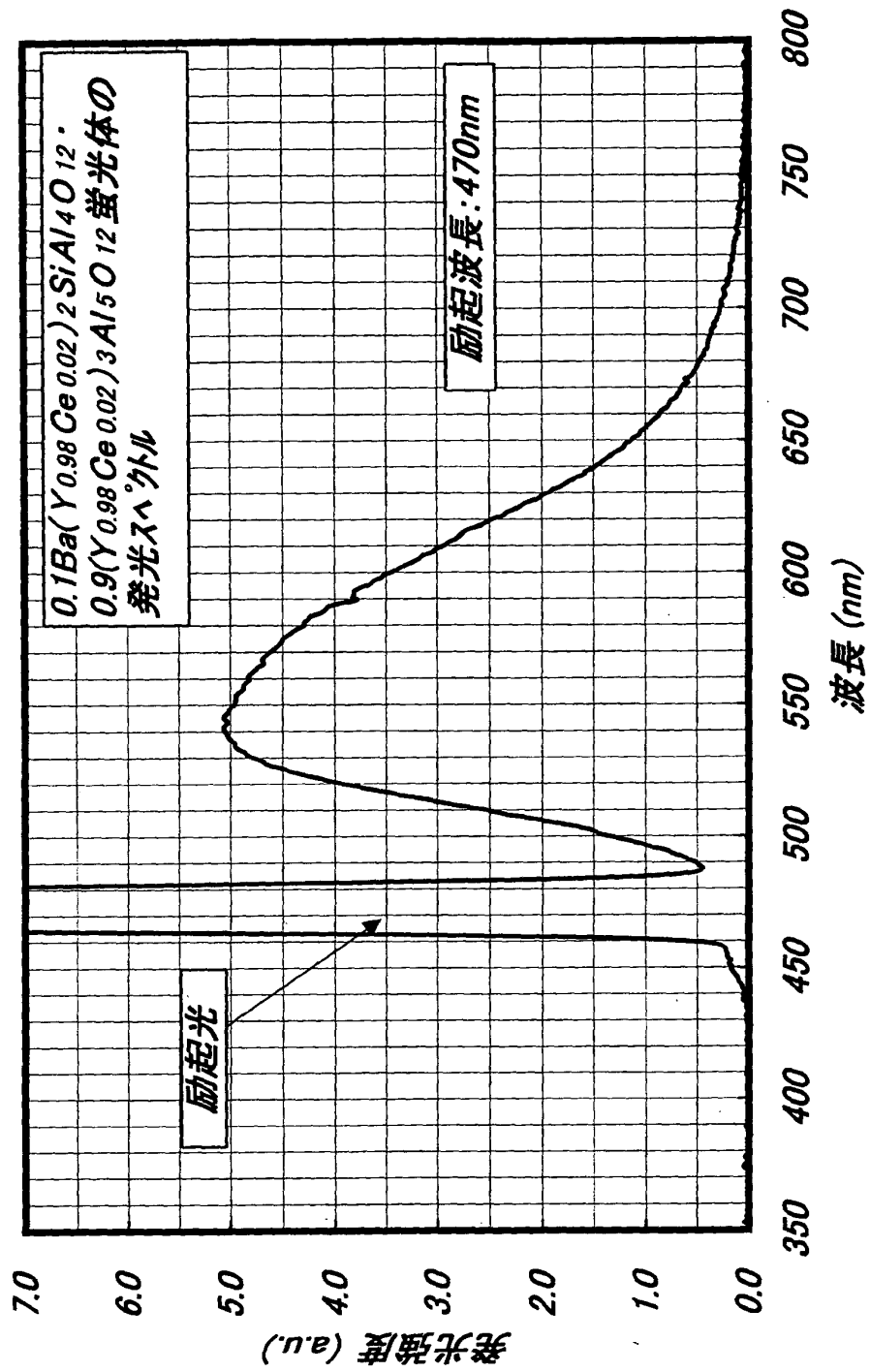
【図51】



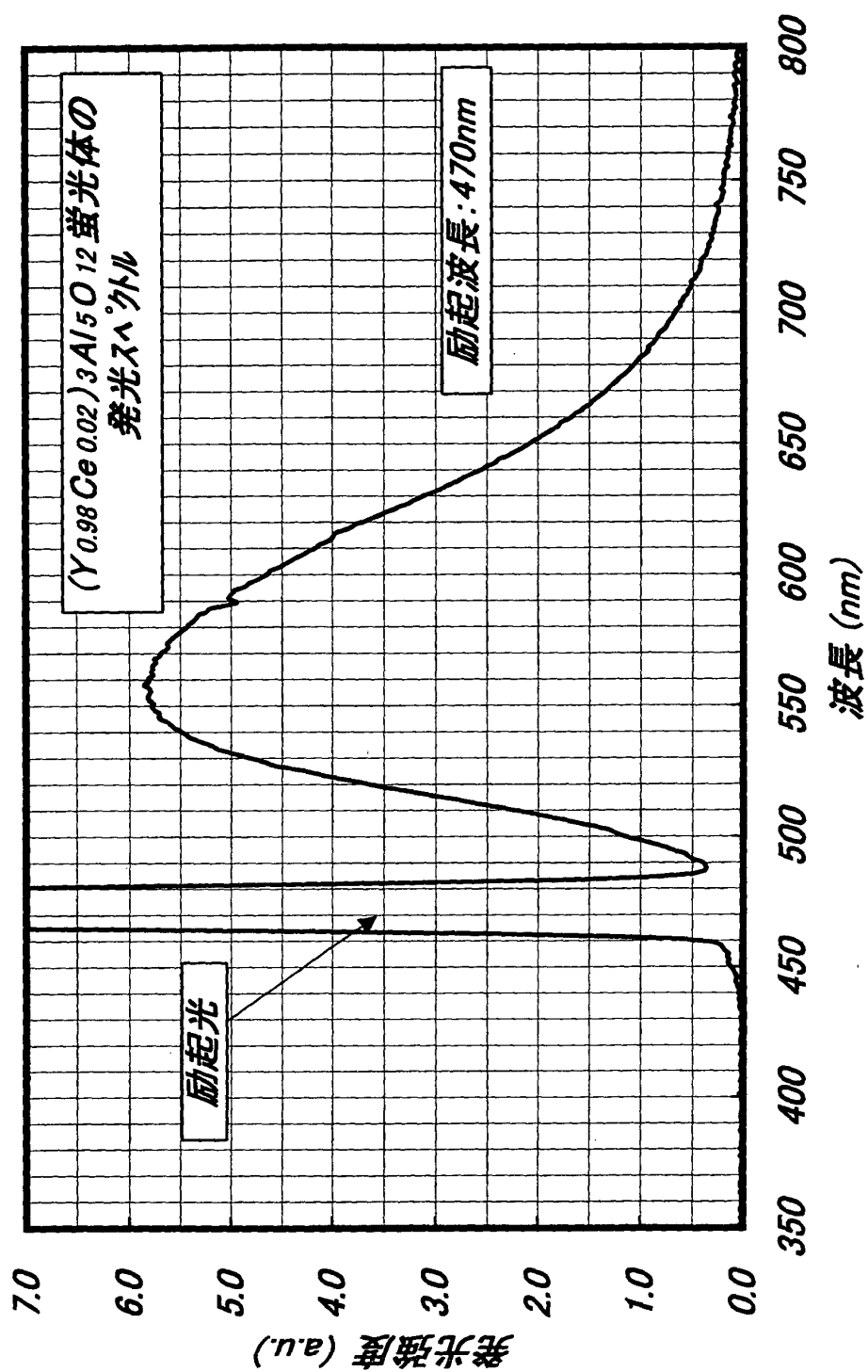
【図 52】



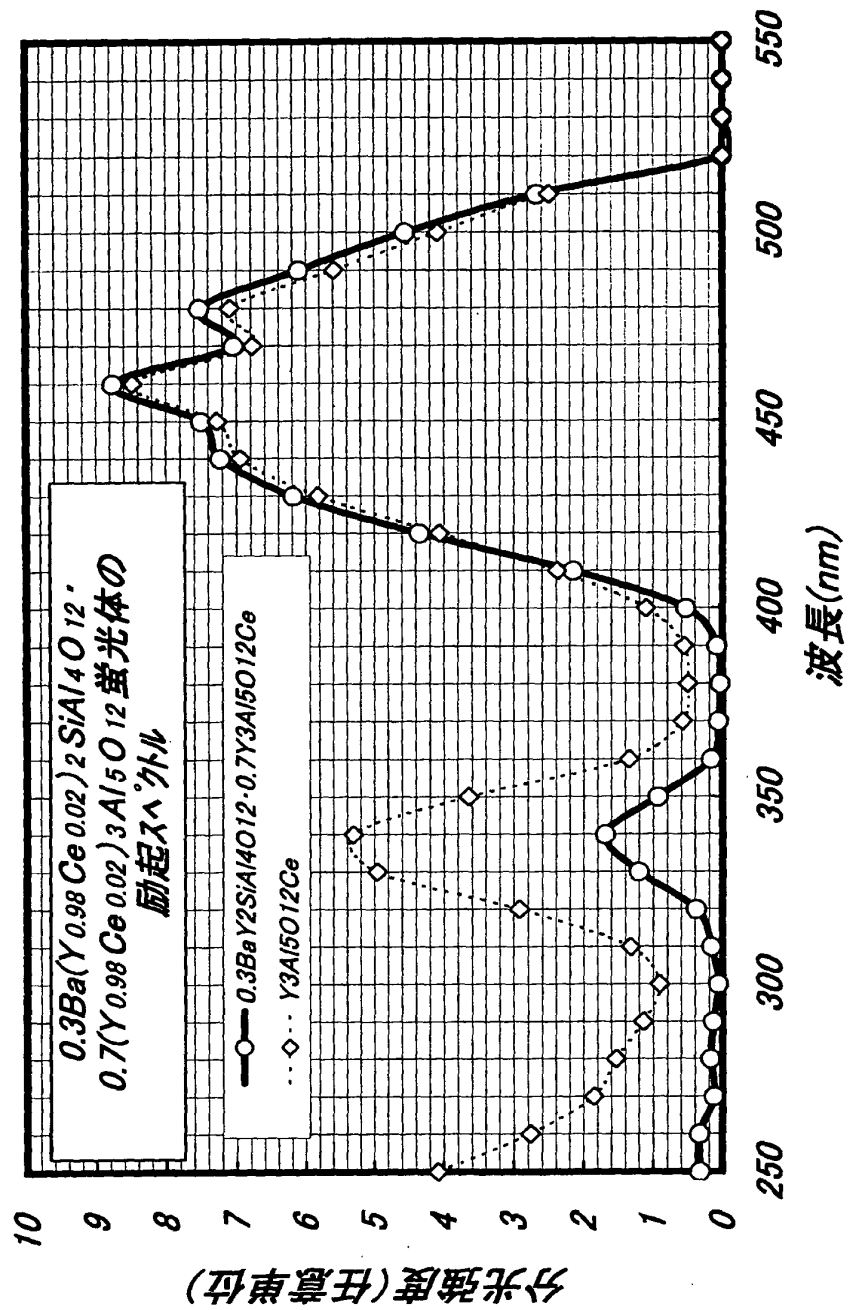
【図53】



【図 54】



【図55】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高効率蛍光体の蛍光体母体、または蛍光体自体となり得る新規な酸化物と新規な蛍光体を提供するとともに、従来の YAG:Ce 系蛍光体と青色 LED を組み合わせてなる発光装置と同等の発光性能を有する発光装置を提供する。

【解決手段】 $ML_nQ R_4O_{12}$ (但し、M は Mg, Ca, Sr 及び Ba から選ばれる少なくとも一つの元素、 L_n は Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 及び Lu から選ばれる少なくとも一つの希土類元素、Q は Si, Ge, Sn 及び Pb から選ばれる少なくとも一つの元素、R は B, Al, Ga, In 及び Tl から選ばれる少なくとも一つの元素。) からなる無機酸化物とする。この無機酸化物は、蛍光体、または蛍光体母体となり、発光中心となり得るイオンを含むと蛍光を放つ蛍光体になる。

【選択図】 図 14

特願 2002-280035

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名

松下電器産業株式会社